Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

Otdel. Khim. Nauk

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

No. 3

МАРТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1958

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14. Отделение химических наук

Т-02666 Подписано к печати 24 III 1958 г. Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. 4
Печ. л. 10,92 +1 вкл. Уч.-изд. л. 12,0 Тираж 3200 экз. Заказ 72

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 3

Э. Н. ДЕЙЧМАН

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ГИДРООКИСИ ИНДИЯ И ОТДЕЛЕНИЕ ИНДИЯ ОТ ЦИНКА

В нашей предыдущей работе, посвященной изучению реакции образования гидроокиси индия [1], приведены данные физико-химического анализа систем: $InCl_3$ — $NaOH$ — H_2O и $In_2(SO_4)_3$—$NaOH$ — H_2O, в результате чего установлено образование двух основных солей $In(OH)_{2,8}Cl_{0,2}$ и $In(OH)_{2,5}(SO_4)_{0,25}$ и гидроокиси индия $In(OH)_3$. В дальнейшем представлялось интересным выяснить поведение гидроокиси индия в растворах щелочи различной концентрации для выявления возможностей, а также установления наиболее эффективных условий отделения индия от ряда элементов, как, например: бериллия, цинка, алюминия, галлия, германия, олова, свинца, хрома, молибдена и других элементов, образующих с избытком щелочи растворимые соединения.

Из литературных данных известно, что для растворения гидроокисей большинства из перечисленных выше элементов требуется значительный избыток щелочи сверх стехиометрического. Указания на способность гидроокиси индия растворяться в растворах гидроокисей щелочных металлов впервые встречается в работах Винклера [2]. Позднее Ренц [3] отмечает факт образования солей индиевой кислоты, которые он называет индатами и приписывает им состав InO — OH. На образование индатов в сильно щелочной среде указывает также Лакруа [4], приписывая им формулу $NaInO_2$. Иванов-Эмин и Остроумов [5] синтезировали гидроксоиндаты из кипящего 60%-ного раствора едкого натра. Состав выделенного соединения соответствовал формуле $Na_3[In(OH)_6]\cdot 2H_2O$. Авторы указывают, что при действии незначительных количеств воды на это соединение происходит очень быстрое его разложение с образованием гидроокисей натрия и индия.

Как видно из приведенного литературного материала, вопрос о поведении гидроокиси индия в растворах гидроокисей щелочных металлов недостаточно изучен. Целью данной работы было установить характер химического взаимодействия между гидроокисью индия и растворами NaOH различной концентрации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление исходных растворов хлорида и сульфата индия и едкого натра описаны нами в предыдущем сообщении [1]. Следует указать, что определение индия осаждением его NH_4OH в присутствии большого количества солей, в данном случае NaCl, образующегося при нейтрализации, значительно затрудняется вследствие повышенной растворимости $In(OH)_3$ в этих условиях, в результате чего получаются заниженные результаты. Удовлетворительные результаты получались при работе по следующей методике. К 50 *мл* центрифугата прибавляли HCl до нейтральной реакции по метилоранжу и избыток NH_4OH в количестве 10 капель 25%-ного раствора. Затем в течение 2 *ч* раствор нагревали на водяной бане, после чего выпавший осадок гидроокиси индия фильтровали, про-

мывали и прокаливали до получения In_2O_3. При малых содержаниях индия его определяли колориметрически [6] по окраске с дифениламином в присутствии ферроцианида калия. Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2.

При рассмотрении полученных данных легко заметить, что растворимость индия в растворах NaOH весьма незначительна. Даже в очень концентрированном 8 *М* растворе NaOH содержание индия составляет $1\cdot10^{-3}$ *мол/л*. Практически в пределах концентрации NaOH от 4 до 8 *М* растворимость индия почти не изменяется. Опыты по определению индия в 8 *М* растворе щелочи через различные промежутки времени показали следующее (табл. 1). По прошествии трех и шести дней содержание индия составляло соответственно $2,7\cdot10^{-3}$ и $1,6\cdot10^{-3}$ *мол/л*. Через 9 дней содержание индия в 8 и 4 *М* растворах оказалось почти одинаковым и равным $2,3\cdot10^{-3}$ *мол/л*. Таким образом, судить о растворимости гидроокиси индия в концентрированных растворах щелочи можно, лишь учитывая время отстаивания раствора.

Таблица 1

Растворимость гидроокиси индия в растворах NaOH различной концентрации

(Исходный раствор соли индия — 0,01 *мол/л*)

В исходной смеси $\frac{NaOH}{InCl_3}$	Найдено In^{3+} в насыщенном растворе над осадком в *г-ион/л*	В исходной смеси $\frac{2NaOH}{In_2(SO_4)_3}$	Найдено In^{3+} в насыщенном растворе над осадком в *г-ион/л*
10	—	10	—
20	—	20	—
50	0,00005	50	0,000015
100	0,0001	100	0,00026
200	0,0002	200	0,00014
400	0,0020	300	0,00025
600	0,0020	400	0,0012
800	0,0027	600	0,0010
800	0,0018	800	0,0016
800	0,0018		

Присутствие сульфат-ионов в растворе оказывает небольшое влияние на растворимость гидроокиси индия. Аналогично тому, как это имеет место в предыдущей системе, растворимость гидроокиси индия мало изменяется с увеличением концентрации щелочи. В 4 и 8 *М* растворах она почти одинакова и составляет $\sim1\cdot10^{-3}$ *мол/л* индия (табл. 1). Пептизация

Таблица 2

Растворимость в системе $ZnSO_4(ZnCl_2)$ — NaOH — H_2O при 25°

(Исходный раствор $ZnSO_4$ и $ZnCl_2$ — 0,01 *мол/л*)

В исходной смеси $\frac{NaOH}{ZnSO_4}$	Найдено Zn^{2+} в насыщенном растворе над осадком в *г-ион/л*	В исходной смеси $\frac{NaOH}{ZnCl_2}$	Найдено Zn^{2+} в насыщенном растворе над осадком *г-ион/л*
0,6	0,0053	0,25	0,0087
0,8	0,0036	0,50	0,0073
1,1	0,002	0,75	0,0066
1,4	0,0001	1,0	0,0054
1,7	Отсутствует	1,5	0,0022
1,9	»	1,7	0,0008
2,0	»	1,8	0,0006
4,0	»	1,9	Отсутствует
5,0	»	2,0	»
6,0	$1,0\cdot10^{-5}$	4,0	»
10,0	0,002	5,0	»
20,0	0,008		
23,0	0,009		
25,0	0,0094		
30,0	Через 58 *ч* появляется небольшое колич. кристаллич. осадка		
50,0	Отсутствует		

осадка гидроокиси индия при воздействии растворов NaOH значительно слабее выражена в системе с $In_2(SO_4)_3$. Во втором случае растворы после насыщения, как правило, были более мутными, медленнее отстаивались и требовали более длительного центрифугирования, чем растворы, полученные обработкой щелочью сульфата индия. Приведенный экспериментальный материал свидетельствует о том, что при описанных нами условиях, при обработке концентрированными растворами щелочи, образование индатов в твердой фазе практически не имело места. Незначительная растворимость гидроокиси индия $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ *мол/л* ставит под сомнение существование в растворе устойчивых ионов $[In(OH)_6]^{3+}$, образование которых должно было бы сопровождаться значительно большей растворимостью индия.

Были также поставлены опыты по определению влияния порядка смешения растворов на растворимость $In(OH)_3$ в щелочных растворах. При приливании соли индия к растворам NaOH они в течение 5 *мин* оставались прозрачными, затем появлялась опалесценция и выпадал осадок. В случае быстрого приливания растворов соли индия к щелочи растворы оставались прозрачными значительно больше времени (20—30 *мин*), после чего выпадал осадок. После перемешивания в термостате содержание индия в насыщенном растворе совпадало с полученными ранее результатами и составляло $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ *мол/л*. Это указывает на то, что образующиеся в данном случае индаты весьма непрочны и быстро разлагаются с образованием гидроокиси индия. Что же касается нерастворимых индатов, то, очевидно, получение их в кристаллической форме возможно лишь в тех особых условиях, в которых они были выделены Ивановым-Эминым и Остроумовым [5].

Кристаллооптическое исследование твердых фаз, выделенных из растворов NaOH различной концентрации, выполненное Буровой, представлено в табл. 3. Полученные данные свидетельствуют о том, что твердые фазы, выделенные при стехиометрическом количестве NaOH и из концентрированных его растворов, идентичны, что подтверждает сделанные ранее

Таблица 3

Растворимость в системе $In_2(SO_4)_3$ — $ZnSO_4$ — NaOH — H_2O при 25°
(Исходный раствор $In_2(SO_4)_3$—0,01 *мол/л*)

Взято в исходной смеси в *мол/л*		Найдено в насыщенном растворе в *г-ион/л*		Взято в исходной смеси в *мол/л*		Найдено в насыщенном растворе в *г-ион/л*	
NaOH	$ZnSO_4$	In^{3+}	Zn^{2+}	NaOH	$ZnSO_4$	In^{3+}	Zn^{2+}
0,02	0,01	0,0021	0,0096	1,00	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0081
0,04	0,01	Отсутствует	0,0036	1,50	0,01	$7 \cdot 10^{-5}$	0,0084
				2,00	0,01	$8 \cdot 10^{-5}$	0,0090
0,05	0,01		Отсутствует	2,50	0,01	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,0097
				3,00	0,01	$2 \cdot 10^{-4}$	0,0100
0,06	0,01	»	»	4,00	0,01	$1 \cdot 10^{-3}$	0,0100
0,10	0,01	»	»	3,19	0,08	$1,9 \cdot 10^{-4}$	0,0800
0,15	0,01	»	0,0008	2,50	0,09	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,0893
0,25	0,01	»	0,0029	3,21	0,09	$1,9 \cdot 10^{-4}$	0,0898
0,50	0,01	»	0,0050				

выводы об отсутствии образования нерастворимых индатов. Рентгенограммы тех же соединений, полученные Кузнецовым [7], показали следующее:

$InCl_3$ — вещество очень гигроскопичное, расплывающееся на воздухе. Рентгенограмму снять не удалось.

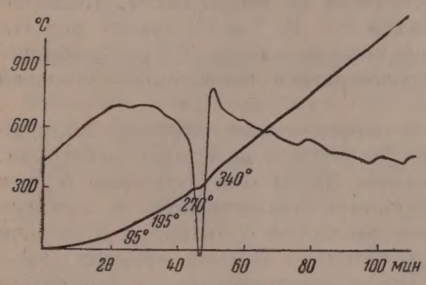
$In_2(SO_4)_3$ — четкая рентгенограмма, с характерными линиями (фиг. 1).

$In(OH)_{2,8}Cl_{0,2}$ — характерная и типичная рентгенограмма, со слабыми и размытыми линиями (фиг. 2).

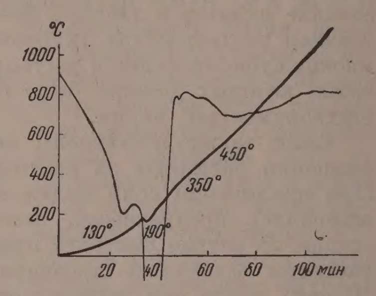
$In(OH)_{2,5}(SO_4)_{0,25}$ — рентгенограмма, сходная с рентгенограммой для $In(OH)_3$, выделенной в той же системе (фиг. 3).

$In(OH)_3$ — выделенная из эквимолекулярных растворов в хлоридной системе; рентгенограмма показывает характерные, но слабые и размытые линии (фиг. 4).

$In(OH)_3$— выделенная из $4N$ раствора NaOH (фиг.5); рентгенограмма аналогична приведенной на фиг. 4, но линии четкие, структура кубическая.



Фиг. 6. Термограмма $In(OH)_3$



Фиг. 7. Термограмма $In(OH)_{2,8}Cl_{0,2}$

$In(OH)_3$ — выделенная из $6N$ раствора NaOH, рентгенограмма аналогична изображенной на фиг. 4.

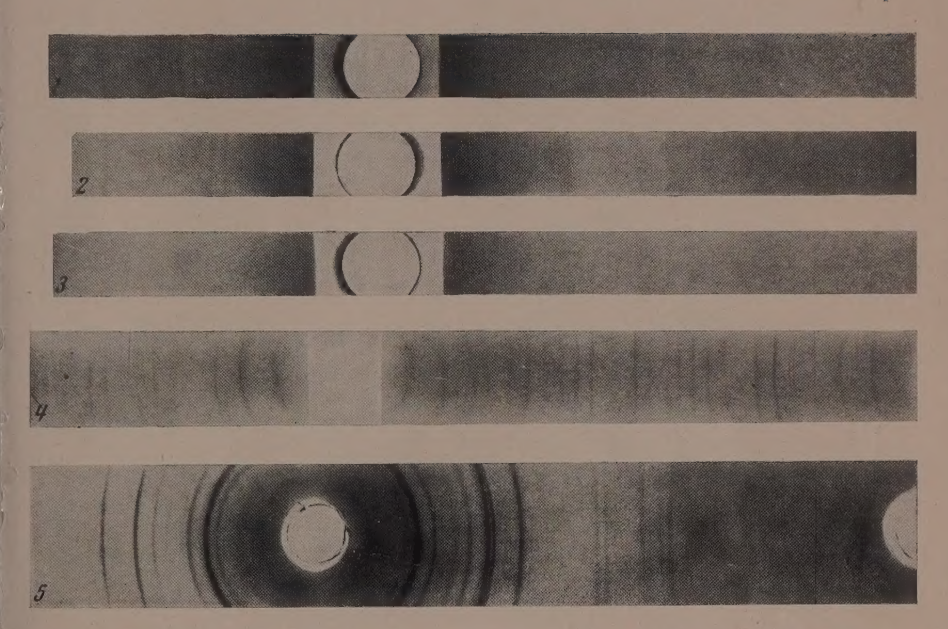
Приведенные данные подтверждают сделанный выше вывод о том, что твердые фазы гидроокиси индия, выделенные при эквивалентных соотношениях и при большом избытке концентрированного раствора NaOH, идентичны и не различаются по составу. Полученные нами результаты, касающиеся рентгенографического анализа гидроокиси индия, согласуются с литературными данными.

С целью изучения процесса термического разложения синтезированных основных солей и гидроокиси индия были получены кривые нагревания при помощи пирометра Курнакова, с применением метода дифференциальной записи. На фиг. 6 изображена термограмма $In(OH)_3$, выделенной из смесей, содержащих эквивалентные количества $InCl_3$ и NaOH. Как видно из термограммы, первый эндотермический эффект обусловлен частичной дегидратацией. Гидроокись индия, нагретая до 135°, теряет в весе 5,27%, что соответствует потере одной молекулы воды. Второй эндотермический эффект соответствует потере остальной воды и образованию окиси индия. При нагревании навески соли от 135 до 270° теряется в весе 10,87%, что отвечает потере двух молекул воды. Небольшой экзотермический эффект при температуре 340° соответствует, очевидно, рекристаллизации фазы при переходе из аморфной модификации в кристаллическую. Получена четкая рентгенограмма окиси индия, имеющая кубическую структуру. Нагревание выше 340° не дает никаких термических эффектов и не приводит к потере в весе.

Реакции, происходящие при термическом разложении гидроокиси индия, можно, следовательно, представить следующим образом:

1. $In_2O_3 \cdot 3H_2O - H_2O \rightarrow In_2O_3 \cdot 2H_2O.$
2. $In_2O_3 \cdot 2H_2O - 2H_2O \rightarrow In_2O_3.$

На термограмме (фиг. 7) $In(OH)_{2,8}Cl_{0,2}$ (или иначе $5In_2O_3 \cdot 13H_2O \cdot 2HCl$) имеются три эндотермических эффекта. Первый эффект с минимумом на дифференциальной записи, соответствующий температуре 130°, отвечает потере шести молекул воды; потеря в весе при сушении навески до 130° равна 6,56%. Второй эффект наблюдается при температуре 190° и отвечает потере остальной воды. В результате дегидратации происходит образование оксихлорида индия, который разлагается при более высокой



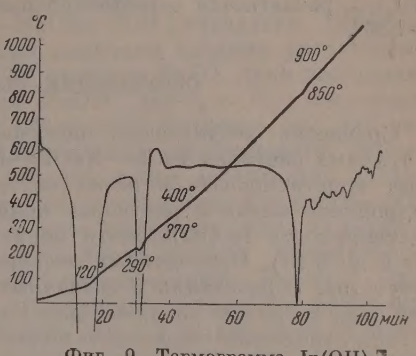
Фиг. 1. Рентгенограмма $In_2(SO_4)_3$. Фиг. 2. Рентгенограмма $In(OH)_{2,8}Cl_{0,2}$. Фиг. 3. Рентгенограмма $In(OH)_{2,5}(SO_4)_{0,2}$. Фиг. 4. Рентгенограмма $In(OH)_3$. Фиг. 5. Рентгенограмма In_2O_3

температуре 350—450°. В навеске, нагретой до 300°, установлено наличие хлора. При нагревании до 450° весь хлор количественно удаляется.

На фиг. 8 изображена термограмма $In(OH)_{2,5}(SO_4)_{0,25}$ или $2In_2O_3 \cdot 5H_2O \cdot SO_3$. Три четких эндотермических эффекта отвечают, соответственно, потере трех молекул воды при 140°, потере двух молекул воды при 290—340° и образованию окиси индия при 840°, что подтверждается данными анализа. Так же, как и в предыдущем случае, процесс



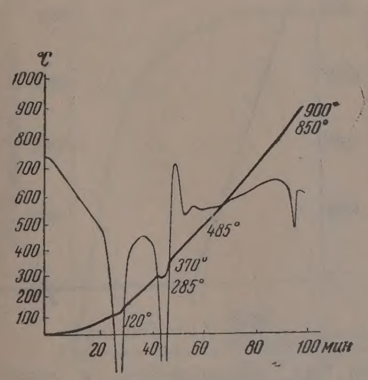
Фиг. 8. Термограмма $In(OH)_{2,5}(SO_4)_{0,25}$

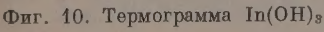


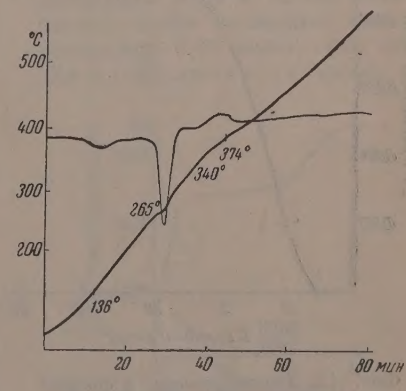
Фиг. 9. Термограмма $In(OH)_3$

дегидратации сопровождается изменением структуры вещества и экзотермическим эффектом.

Термическое разложение гидроокиси индия, выделенной из раствора сульфата индия $6N$ раствором NaOH, изображено на фиг. 9. На термограмме заметны те же три эндотермических эффекта, соответствующие потере одной молекулы воды при 120°, двух молекул воды при 290° и плавлению Na_2SO_4 при 900°. Присутствие Na_2SO_4 объясняется адсорбцией его осадком гидроокиси индия, который не промывали, а лишь отжимали от маточного раствора. На фиг. 10 представлена термограмма того же




Фиг. 10. Термограмма $In(OH)_3$



Фиг. 11. Термограмма $In(OH)_3$

образца, но трижды промытого водой. Эффект, отвечающий плавлению Na_2SO_4, в данном случае незначителен. На этой термограмме наиболее четко заметен экзотермический эффект, вызванный перестройкой кристаллической структуры в результате дегидратации.

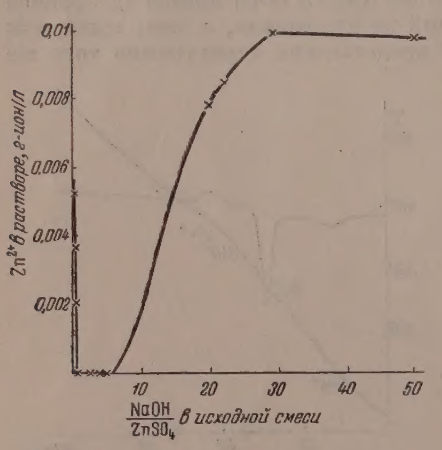
На фиг. 11 для сравнения изображена термограмма гидроокиси индия, осажденная аммиаком из хлорида индия и тщательно промытая водой. Кроме двух эндотермических и одного экзотермического, никаких

других эффектов не наблюдается. Как видно из полученных результатов, потеря воды всеми соединениями происходит в интервале температур от 120 до 350°. При сравнении температуры полного распада солей $In(OH)_3$, $In(OH)_{2,8}Cl_{0,2}$ и $In(OH)_{2,5}(SO_4)_{0,25}$ можно заметить ту же последовательность, которая наблюдается при удалении воды, а именно $In(OH)_3$ разлагается при температуре 340° с образованием In_2O_3; $In(OH)_{2,8}Cl_{0,2}$ разлагается при несколько более высокой температуре — 450°; $In(OH)_{2,5}$-$(SO_4)_{0,25}$ разлагается естественно при еще более высокой температуре ~ 550°.

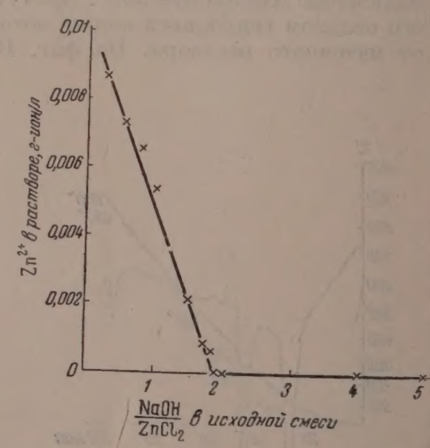
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Сравнение результатов, полученных при изучении растворимости в тройных системах $InCl_3$—$NaOH$—H_2O и $In_2(SO_4)_3$—$NaOH$—H_2O, позволяет констатировать в обеих системах незначительную растворимость гидроокиси индия в растворах концентрированной щелочи. Практически растворимость $In(OH)_3$ почти не изменяется в растворах едкого натра (от 4 до 8 *M*). Приведенный экспериментальный материал указывает на отсутствие образования в названных системах устойчивых, растворимых или нерастворимых индатов, даже в концентрированных растворах NaOH. В этом отношении гидроокись индия существенно отличается как от алюминия, так и от галлия.

Кристаллооптическим и рентгенографическим анализом установлена индивидуальность основных солей индия и идентичность осадка гидроокиси индия, выделенного из эквимолекулярного и 6*M* раствора едкого натра, что также указывает на отсутствие образования в системе нерастворимых индатов. Полученные результаты свидетельствуют о неизменности гидроокиси индия в концентрированных растворах щелочи, что делает возможным отделение индия от ряда элементов, образующих растворимые соединения в щелочных растворах.



Фиг. 12. Растворимость в системе $ZnSO_4$—$NaOH$—H_2O



Фиг. 13. Растворимость в системе $ZnCl_2$—$NaOH$—H_2O

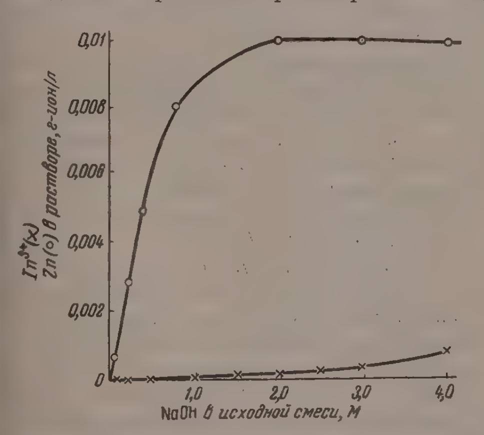
Ниже описываются результаты отделения на этом основании индия от цинка. Предварительно были поставлены опыты по растворимости в системе $ZnSO_4$—$NaOH$—H_2O и $ZnCl_2$—$NaOH$—H_2O. Методика работы была та же, что и при изучении аналогичных систем с индием [1]. Из данных, приведенных в табл. 2 и на фиг. 12 и 13, видно, что цинк полностью осаждается из 0,01 *M* раствора $ZnSO_4$ в виде основной соли. Даль-

нейшее прибавление NaOH до отношения в исходной смеси NaOH : $ZnSO_4$ = 2,0 приводит к образованию гидроокиси цинка. Начало растворения $Zn(OH)_2$ наступает при прибавлении шести эквивалентов щелочи. Прибавление 30 эквивалентов NaOH приводит к полному растворению $Zn(OH)_2$, однако через 48 *ч* выпадает крупнокристаллический осадок и лишь при прибавлении 50 эквивалентов NaOH растворы остаются прозрачными длительное время, и осадок гидроокиси цинка не выделяется даже по прошествии месяца стояния раствора.

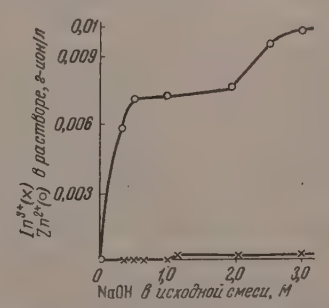
Растворимость в системе $ZnSO_4$—NaOH—H_2O изучалась Тананаевым и Мзареулишвили [8]. Нами были получены сходные результаты. Авторами найдено было, что из 0,025 *М* раствора $ZnSO_4$ цинк полностью переходит в раствор при отношении NaOH : $ZnSO_4$ = 10. Некоторое расхождение с нашими результатами объяснется, возможно, тем, что авторы применяли иные исходные концентрации сернокислого цинка. Осаждение гидроокиси из раствора хлорида цинка значительно отличается от сульфатной системы. Влияние аниона соли играет существенную роль при образовании основной соли. Полное осаждение цинка из раствора наступает при прибавлении 1,9 эквивалента щелочи. Прибавление двух эквивалентов NaOH сопровождается образованием $Zn(OH)_2$. При отношении OH^- : Zn^{2+} = 20 характер выпадающего осадка по внешнему виду резко меняется и представляет собой, как и в предыдущей системе, блестящие, прозрачные кристаллы, плотно пристающие к стенкам сосуда. Выпадающий осадок, очевидно, отвечает образованию новой, значительно более растворимой модификации $Zn(OH)_2$, так как образование кристаллического цинката в 0,2 *М* растворе NaOH мало вероятно. Как видно из представленных данных, образование цинката в обеих системах происходит при большом избытке щелочи. Для установления оптимальных условий отделения индия от цинка была изучена растворимость при 25° в системах:

$$In_2(SO_4)_3 — ZnSO_4 — NaOH — H_2O \quad и \quad InCl_3—ZnCl_2—NaOH—H_2O$$

по следующему методу: в герметически закрытые сосуды емкостью 100 *мл* вводили титрованные растворы соли индия, цинка и едкого натра, затем добавляли воду в таком количестве, чтобы исходные смеси содержали 0,01 *мол/л* соли индия и 0,01 *мол/л* соли цинка, а



Фиг. 14. Растворимость в системе $In_2(SO_4)_3$—$ZnSO_4$—NaOH—H_2O



Фиг. 15. Растворимость в системе $InCl_3$—$ZnCl_2$—NaOH—H_2O

содержание NaOH соответственно изменялось от 0,02 до 4,00 *М*. Смеси перемешивали в термостате при 25±0,1° в течение 6 *ч*, после чего давали им отстаиваться.

В насыщенном растворе определяли содержание индия, цинка и едкого натра. Индий в присутствии цинка определяли при помощи пири-

дина [9], очень малые его количества определяли полярографически [10]. Полученные результаты представлены в табл. 3 и 4 и на фиг. 14 и 15. Из приведенных данных видно, что в системе с сульфатом индия при малых концентрациях едкого натра — 0,02 *М* индий осаждается почти полностью в виде основной соли, цинк — остается в растворе. В 0,04 *М* растворе NaOH индий количественно осаждается в виде гидроокиси; цинк частично осаждается в виде основной соли.

Таблица 4

Растворимость в системе $InCl_3$ — $ZnCl_2$ — NaOH — H_2O при 25°

(Исходный раствор $InCl_3$—0,01 *мол/л*)

Взято в исходной смеси в *мол/л*		Найдено в насыщенном растворе в *г-ион/л*		Взято в исходной смеси в *мол/л*		Найдено в насыщенном растворе в *г-ион/л*	
NaOH	$ZnCl_2$	In^{3+}	Zn^{2+}	NaOH	$ZnCl_2$	In^{3+}	Zn^{2+}
0,03	0,01	Коллоидный раствор		1,20	0,01	$8\cdot10^{-5}$	0,0077
0,04	0,01	0,0001	0,0045	2,00	0,01	$9\cdot10^{-5}$	0,0082
0,046	0,01	Отсутствует	Отсутствует	2,50	0,01	$1\cdot10^{-4}$	0,0096
				3,00	0,01	$4\cdot10^{-4}$	0,0099
0,05	0,01	»	»	1,50	0,05	$5\cdot10^{-5}$	0,0450
0,06	0,01	»	»	2,00	0,05	$8\cdot10^{-5}$	0,0482
0,08	0,01	»	»	2,55	0,05	$1,2\cdot10^{-4}$	0,0498
0,10	0,01	»	»	3,05	0,05	$4,0\cdot10^{-4}$	0,0502
0,20	0,01	»	»	1,00	0,1	Отсутствует	0,0260
0,40	0,01	»	0,006	1,50	0,1		0,0960
0,50	0,01	»	0,007				
0,60	0,01	»	0,008	2,0	0,1	$2\cdot10^{-4}$	0,0970
1,00	0,01		0,0072	3,20	0,1	$6\cdot10^{-4}$	0,1008

В 0,05 *М* растворе едкого натра индий и цинк осаждаются в виде гидроокиси. Дальнейшее повышение концентрации NaOH в растворе приводит к растворению гидроокиси цинка. Представленные данные свидетельствуют о том, что присутствие в растворе соли индия значительно ослабляет растворимость гидроокиси цинка в щелочи. Если в тройной системе начало растворения $Zn(OH)_2$ происходит в 0,06 *М* растворе NaOH, то в присутствии соли индия начало образования цинката отвечает 0,15 *М* раствору NaOH, количественное же растворение гидроокиси цинка наступает только в 3,00 *М* растворе NaOH, что в десять раз превышает количество NaOH, требуемое для растворения $Zn(OH)_2$ в отсутствие индия. В присутствии концентрированных растворов NaOH от 1,0 *М* и выше происходит также частичное растворение и гидроокиси индия. В 3,00 *М* растворе NaOH оно составляет $2\cdot10^{-4}$ *мол/л*.

Опыты со смесью 0,09 *мол/л* соли цинка и 0,01 *мол/л* соли индия также показали необходимость наличия в растворе 3,00 *М* свободной щелочи для количественного разделения элементов. Совершенно аналогичные результаты были получены при изучении растворимости в системе $InCl_3$—$ZnCl_2$—NaOH—H_2O. Малые концентрации NaOH в растворе приводят к количественному осаждению индия и частичному осаждению цинка в виде основной соли. В 0,046 *М* растворе NaOH индий и цинк осаждаются количественно. Начало растворения гидроокиси цинка, с образованием цинката, требует значительно большего избытка щелочи по сравнению с предыдущей системой и наступает в 0,4 *М* растворе NaOH. Количественное же образование цинката в присутствии 0,01, 0,05 и 0,10 *М* раствора хлористого индия также требует избытка NaOH в количестве 3,00 *мол/л*. Дальнейшее повышение концентрации щелочи приводит к значительному повышению растворимости гидроокиси индия при том же содержании цинка в растворе. Очень резко влияет на растворимость гидроокиси цин-

ка присутствие в растворе углекислоты, снижая ее настолько, что даже в 5,0 *M* растворе NaOH не происходит полного растворения гидроокиси цинка и некоторое количество ее, ~10%, остается с осадком гидроокиси индия.

ВЫВОДЫ

1. Изучена растворимость гидроокиси индия в растворах едкого натра различной концентрации, от 0,1 до 8,0 *M*.

2. Найдено, что растворимость гидроокиси индия в концентрированных растворах NaOH не превышает $2 \cdot 10^{-3}$ *мол/л*.

3. В изученных системах $InCl_3$—NaOH—H_2O и $In_2(SO_4)_3$—NaOH—H_2O установлено отсутствие образования устойчивых растворимых или нерастворимых индатов.

4. Кристаллооптическим и рентгенографическим анализом подтверждена индивидуальность основных солей индия и идентичность осадка гидроокиси индия, независимо от концентрации взятой щелочи.

5. Проведен термографический анализ основных солей и гидроокиси индия.

6. Изучена растворимость в системах $ZnSO_4$—NaOH—H_2O; $ZnCl_2$—NaOH—H_2O; $In_2(SO_4)_3$—$ZnSO_4$—NaOH—H_2O; $InCl_3$—$ZnCl_2$—NaOH—H_2O. Установлены оптимальные условия разделения индия и цинка в виде гидроокиси.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
3. II. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Н. Дейчман и И. В. Тананаев, Химия редких элементов, 3, 73 (1957).
2. C. Winkler, J. prakt. Chem. 102, 288 (1867).
3. C. Renz, Ber. 34, 2764 (1901).
4. S. Lacroix, Ann. Chim. 4, 18 (1949).
5. Б. Н. Иванов-Эмин и Э. А. Остроумов, ЖОХ 17, 1601, 9 (1947).
6. Э. Н. Дейчман и И. В. Тананаев, Отчет ИОНХ АН СССР, 1956.
7. В. Г. Кузнецов, Отчет ИОНХ АН СССР, 1956.
8. И. В. Тананаев и Н. В. Мзареулишвили, ЖНХ 1, 10, 2216 (1956).
9. Э. А. Остроумов, Новые методы химического анализа с применением органических оснований, Госполитиздат, 1952, стр. 41.
10. Н. В. Аксельруд, Укр. хим. ж. 21, 3, 457 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 3

О. В. КРЫЛОВ и Е. А. ФОКИНА

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ ВТОРОЙ ГРУППЫ С НЕМЕТАЛЛАМИ ОТ ПОЛОЖЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ МЕНДЕЛЕЕВА

СООБЩЕНИЕ 3. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА НА СУЛЬФИДАХ МЕТАЛЛОВ ВТОРОЙ ГРУППЫ

Число систематических кинетических исследований, посвященных каталитическим свойствам сульфидов, сравнительно невелико и не может идти ни в какое сравнение с числом исследований этого типа, посвященных окислам и металлам. В частности, невелико число работ по изучению каталитической активности сульфидов металлов второй группы. Большая часть их проведена с сернистым цинком, который изучался как катализатор дегидрирования этилбензола и этилового спирта [1, 2], разложения метанола [3, 4], распада перекиси водорода [5] и т. д.

Настоящая работа является частью систематического исследования каталитических свойств бинарных соединений металлов второй группы с металлоидами шестой [6,7]. Кроме сульфидов металлов второй группы (Zn, Cd, Hg), было изучено несколько образцов сульфидов других групп (Pb, Bi). Подробные результаты исследования устойчивости изученных нами сульфидов с применением радиосеры S^{35} приведены в нашей работе [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были изучены сернистый цинк ZnS х. ч. и цинк, полученный осаждением свежеприготовленным сернистым аммонием из раствора $ZnSO_4$; сернистый кадмий CdS х. ч. и полученный осаждением свежеприготовленным сернистым аммонием из раствора $CdSO_4$; сернистая ртуть HgS — красная и черная (готовые) и она же, полученная осаждением H_2S из раствора $Hg(CH_3COO)_2$; сернистый свинец PbS, полученный осаждением H_2S из раствора $Pb(CH_3COO)_2$, и сернистый висмут Bi_2S_3, , полученный осаждением H_2S из раствора $Bi(NO_3)_3$. Были приготовлены также препараты ZnS, CdS и PbS, меченные радиосерой S^{35}, а также сульфиды ZnS и CdS с добавками сульфатов соответствующих металлов: $ZnSO_4$ и $CdSO_4$, меченных радиосерой S^{35}. О способе синтеза меченых сульфидов см. нашу работу [8].

Так же, как и для окислов, на сульфидах изучалось дегидрирование и дегидратация изопропилового спирта. Методика, применявшаяся при каталитических исследованиях, была описана ранее [6, 7]. Кислотно-щелочные свойства катализаторов измерялись по разработанному нами методу [9].

В табл. 1 приведены результаты опытов в порядке их проведения по каталитическому разложению изопропилового спирта в струевых условиях при атмосферном давлении. Приведенные цифры соответствуют стационарному состоянию, устанавливавшемуся обычно в течение 0,5—2 *ч.*

Таблица 1

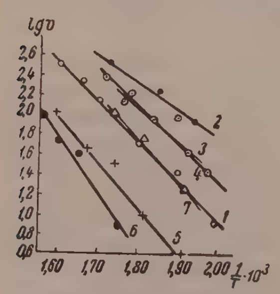
Разложение изопропилового спирта на сульфидах и некоторых других катализаторах

Катализатор	Уд. поверхность в $м^2/г$	Температура в °C	Средняя скорость газовыделения, *мл* газа в 1 *мин* на 1 *мл* спирта	Содержание пропилена в газе	Энергия активации дегидрирования E в *кал/мол*
ZnS, х. ч.	4,0	312	162	2,0	
		328	227	4,4	
		352	327	4,5	
		228	8,7	0	18 000
		254	27	0,4	
		282	56	1,2	
		312	151	1,2	
ZnS, х. ч., другой образец		252	67	1,5	
		282	130	1,0	
		310	202	1,5	
		326	231	0,3	15 500
		310	194	1,5	
		228	23	1,5	
		306	210	2,1	
Продуто воздухом		306	123	6,6	
		306	133	6,6	
Продуто H_2S		302	46	5,5	
		302	106	4,5	
		308	122	4,0	
ZnS, полученный при реакции $ZnSO_4 + (NH_4)_2S$	145	208	11,6	0,5	
		236	47	1,8	
		260	107	4,0	
		280	222	4,5	17 000
		308	262	7,8	
		254	105	3,6	
CdS, х. ч.		206	34	1,7	
		228	54	1,3	
		252	92	1,2	
		278	143	1,5	11 000
		306	240	3,4	
		288	155	1,1	
		232	62	1,0	
Продуто воздухом		228	28	—	
ZnS, полученный при реакции $ZnSO_4 + (NH_4)_2S$		274	297	24,4	
		248	181	18,9	
		226	45	12,4	20 500
		202	13,1	7,1	
ZnS, меченный S^{35}	108	242	102	10,2	
		266	184	10,4	15 500
		306	277	10,3	
		242	88	9,5	
CdS, меченный S^{35}	47	190	2,6	2,1	
		228	15	2,1	17 000
		246	98	4,1	
		282	168	5,0	
HgS, х. ч.	<3	294	1,5	0	
		368	6,3	0	
ZnS с добавкой 2% $ZnSO_4$, меченной S^{35}	101	248	69	38,6	
		270	163	40,4	17 000
		294	211	38,0	
ZnS с добавкой 2% $ZnSO_4$, меченной S^{35}, другой образец		252	40	11,0	
		272	133	13,2	
		310	266	16,0	16 000
		338	354	20,6	

Таблица 1 (продолжение)

Катализатор	Уд. поверхность в $м^2/г$	Температура в °С	Средняя скорость газовыделения, *мл* газа в 1 *мин* на 1 *мл* спирта	Содержание пропилена в газе в %	Энергия активации дегидрирования в *кал/мол*
HgS, осажденная из $Hg(CH_3COO)_2$		362	1,2	0	
		392	5,0	3,3	
CdS с добавкой 2% $CdSO_4$, меченный S^{35}	84	234	28	1,1	
		255	111	7,9	17 000
		288	186	13,0	
		310	293	15,5	
PbS, меченный S^{35}		252	4,0	0	
		280	11,0	8,7	
		302	48	32	20 000
		326	76	40,4	
		354	181	42,6	
Продувка воздухом		354	162	41,2	
		332	64		
		330	47		
$PbSO_4$, меченный S^{35}		298	8,8	8,7	
		332	50	18,8	
		350	70	22,2	27 000
		382	137	27,6	
PbO		244	20	4,6	
		280	61	3,2	19 000
		304	126	2,8	

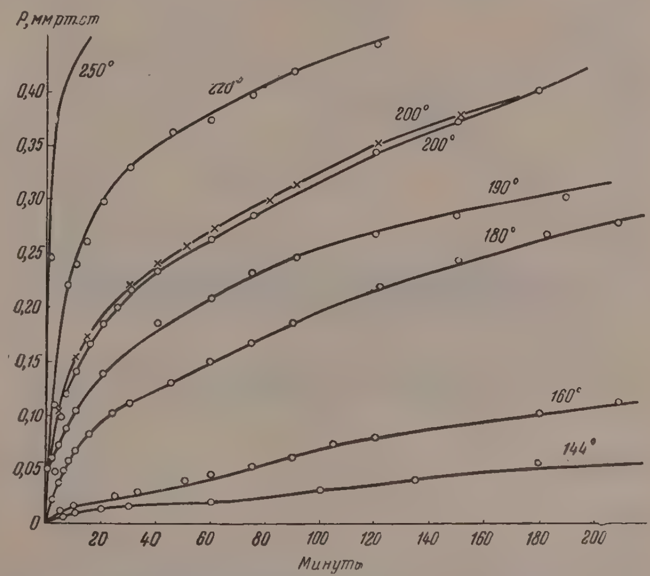
Энергия активации дегидратации не рассчитывалась, так как содержание пропилена в отходящих газах в большинстве случаев, как показывают данные табл. 1, очень мало и точность определения в этом случае была бы невелика. Энергия активации дегидрирования вычислялась из графиков зависимости логарифма скорости газовыделения от температуры (фиг. 1). Как указывалось в предыдущей статье [7], такого рода расчетами можно пользоваться, если кинетика реакции близка к первому порядку. Следует, однако, указать, что с повышением температуры в ряде случаев наблюдалось некоторое отравление поверхности сульфидов, в случае PbS — значительное. Так, например, в опыте с ZnS (см. первый опыт в табл. 1) после работы катализатора при высоких температурах, по 3—4 *ч* при каждой температуре, и возвращения к начальной температуре активность упала на 7%. Каталитическая активность сульфида кадмия была более устойчива. Изменения активности контакта в процессе реакции и отклонения кинетики от первого порядка, как показал расчет, могли привести к ошибкам в определении E на 3—4 *ккал/мол*, как правило, в сторону занижения.



Фиг. 1. Зависимость логарифма скорости газовыделения от обратной температуры для разных катализаторов: *1* — ZnS; *2* — CdS; *3* — ZnS с доб. $ZnSO_4$; *4* — CdS с доб. $CdSO_4$; *5* — PbS; *6* — $PbSO_4$; *7* — PbO

На большинстве сульфидных катализаторов в изученных условиях преобладает реакция дегидрирования спирта. Лишь на одном образце ZnS, полученном путем реакции ZnS с $(NH_4)_2S$, содержание пропилена в продуктах реакции достигало 24,4% при 274°. Высокое содержание пропилена наблюдалось также на PbS, но при высоких температурах (326°). С ростом температуры наблюдалась тенденция к увеличению концентрации пропи-

лена в газах на ряде препаратов. Энергия активации дегидрирования на образцах одного и того же катализатора, полученных различными способами, значительно отличается, а именно в пределах 15 500—20 500 *кал/мол* в случае ZnS и 11000—17 000 *кал/мол* — в случае CdS, однако основные различия в каталитической активности обусловлены величиной удельной поверхности и предэкспоненциального члена в уравнении Аррениуса. Образцы ZnS (х. ч. и полученный осаждением сернистым аммонием) различаются по величине поверхности в 35 раз, а по активности в расчете на 1 $м^2$ поверхности — всего в 4—5 раз.



Фиг. 2. Кинетические кривые разложения изопропилового спирта на окиси цинка в слое при вымораживании продуктов реакции твердой CO_2

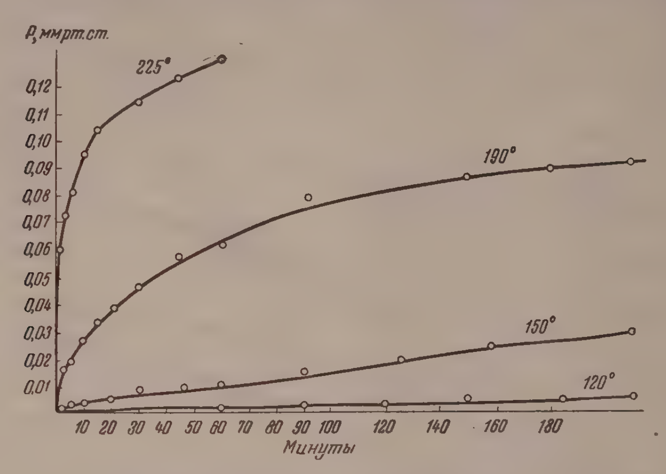
Продувка катализаторов воздухом при высокой температуре приводила к резкому падению каталитической активности и увеличению содержания непредельных углеводородов в газе. Введение добавки сульфата также приводило к значительному росту дегидратации, и активность катализатора при этом несколько падала. Активность чистого сульфата свинца была ниже, чем сульфида свинца, как для дегидрирования, так и для дегидратации. Продувка катализаторов сероводородом приводит к сильному отравлению, однако воздействие на катализатор свежего изопропилового спирта быстро восстанавливает первоначальную активность.

Таблица 2

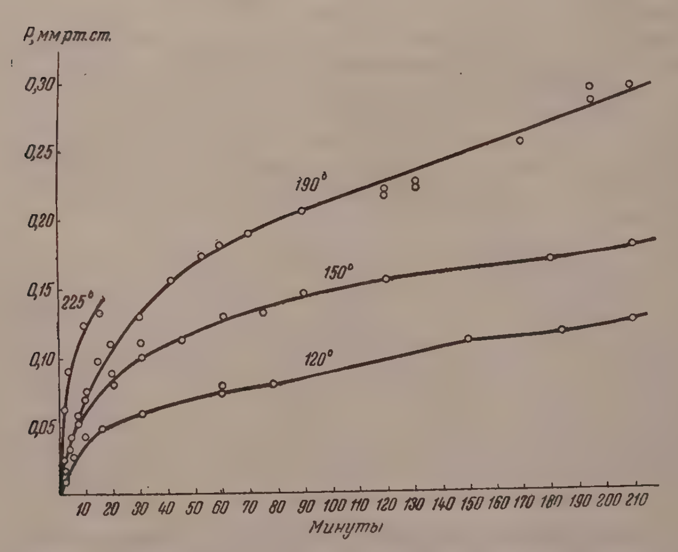
Состав продуктов разложения изопропилового спирта на ZnO

Температура в °C	Давление продуктов реакции после вымораживания в *мм*		Состав продуктов в предположении двух параллельных реакций		Рассчитанная сумма концентраций $2[H_2]+2[C_3H_6]$	Давление продуктов реакции без вымораживания
	жидким N_2	твердой CO_2	конц. H_2 = конц. C_3H_6O	конц. C_3H_6 = конц. H_2O		
144	0,015	0,064	0,016	0,032	0,096	0,120
160	0,025	0,107	0,025	0,057	0,164	0,177
180	0,062	0,223	0,062	0,099	0,322	0,330
200	0,117	0,326	0,117	0,109	0,452	0,442
220	0,202	0,429	0,202	0,127	0,658	0,648

Окись свинца имела несколько большую активность и дегидрирующую способность, чем сульфид свинца. Сернистый висмут Bi_2S_3, так же как и окись висмута Bi_2O_3, хотя и имел высокую активность при низких температурах и разлагал с большой скоростью спирт при 200°, но очень быстро и необратимо отравлялся вследствие восстановления поверхности.



Фиг. 3. Кинетические кривые дегидрирования изопропилового спирта на окиси цинка в слое

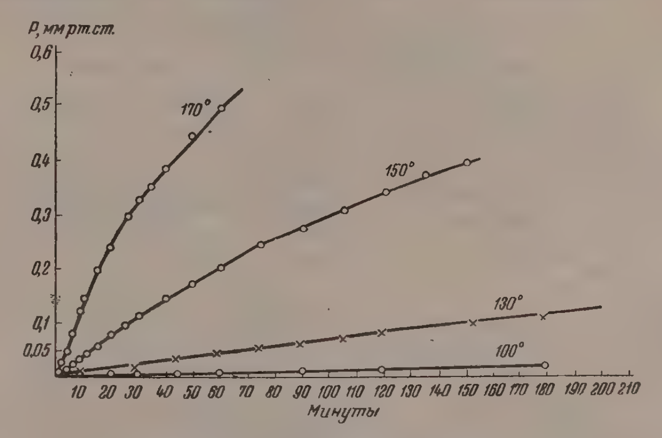


Фиг. 4. Кинетические кривые дегидратации изопропилового спирта в слое на окиси цинка

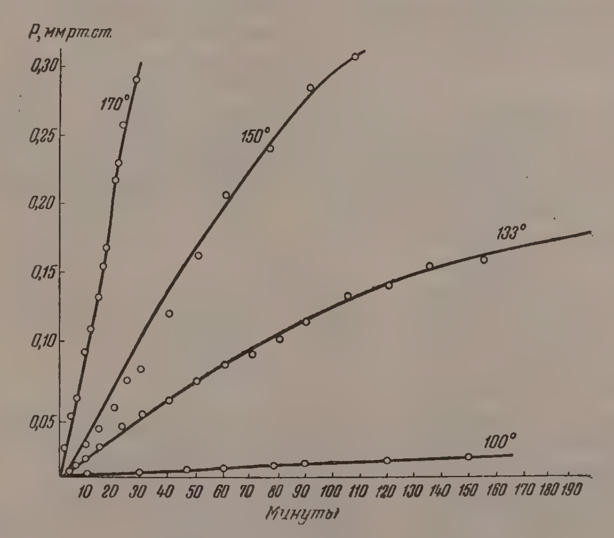
Кинетика разложения изопропилового спирта в адсорбционном слое была изучена на окиси цинка и сернистом цинке. На фиг. 2 приведены кривые нарастания давления в определенном объеме, куда откачивались продукты разложения спирта на ZnO, причем продукты реакции (вода) вымораживались твердым CO_2 (—78°). Если разложение изопропилового спирта протекает действительно только по двум направлениям, то при вымораживании жидким N_2 (—195°) в газовой фазе должен остаться только

водород. Результаты анализа продуктов реакции вымораживанием приведены в табл. 2.

Близость цифр двух последних столбцов, т. е. совпадение баланса, указывает на то, что предположение о протекании разложения изопропилового спирта в основном только по двум параллельным направлениям — дегидрированию и дегидратации — является правильным.



Фиг. 5. Кинетические кривые дегидрирования изопропилового спирта в слое на ZnS



Фиг. 6. Кинетические кривые дегидратации изопропилового спирта в слое на ZnS

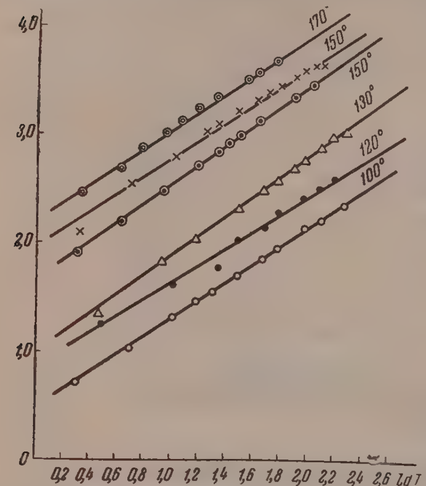
На фиг. 3 приведены кривые нарастания давления при вымораживании продуктов реакции жидким N_2, т. е. кинетические кривые дегидрирования спирта. Чтобы получить кинетические кривые дегидратации спирта, из ординат кривых нарастания давления при вымораживании CO_2 вычитались удвоенные ординаты кривых нарастания давления при вымораживании жидким N_2. Результаты такого преобразования приведены на фиг. 4.

Кинетические кривые дегидрирования изопропилового спирта в ад-

сорбированном слое на ZnS изображены на фиг. 5; кинетические кривые дегидратации в слое на ZnS приведены на фиг. 6; они рассчитаны путем вычитания ординат кривых нарастания давления при вымораживании твердым н. пропиловым спиртом (—115°) из ординат кривых фиг. 5. Расчет кривых по разным кинетическим уравнениям показал, что опытные данные лучше всего удовлетворяют уравнению, характерному для неоднородной поверхности:

$$q = at^{1/n},$$

где q — прореагировавшее количество, t — время; a и n — константы. На фиг. 7 показаны соответствующие этому уравнению кинетические кривые дегидрирования изопропилового спирта на ZnS в билогарифмических координатах $\lg q - \lg t$.

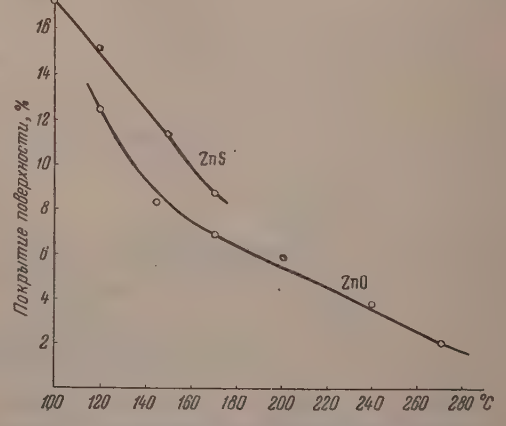


Фиг. 7. Кинетические кривые дегидрирования изопропилового спирта в слое на ZnS в билогарифмических координатах $\lg p - \lg t$

Энергию активации реакции в слое можно вычислить по формуле

$$E_q = R\frac{d \ln t_q}{d(1/T)}, \qquad (1)$$

где t_q — время вступления в реакцию определенного количества адсорбированного вещества q при температуре T; E_q — энергия активации при соответствующем заполнении поверхности [10]. Формула (1) справедлива при равенстве начальных заполнений. Ввиду малой величины адсорбции спирта на образце при высоких температурах ее нельзя было измерить на весах Мак-Бэна. Поэтому для определения величины адсорбции мы определяли суммарное давление продуктов реакции после десорбции при высоких температурах (350—400°), аналогично опытам Левина [10] по разложению метанола. Для расчета величины заполнения принималось, что площадка молекулы изопропилового спирта [11] равна 20 Å² и что при разложении ее образуются две новые молекулы, десорбирующиеся в газовую фазу. Полученная величина заполнения относилась к поверхности ZnO и ZnS, измеренной по адсорбции н.гептана. Полученные цифры приведены в табл. 3 и изображены на фиг. 8.



Фиг. 8. Зависимость заполнения поверхности в процентах при адсорбции изопропилового спирта на ZnO и ZnS от температуры

Из данных табл. 3 видно, что адсорбция спирта на ZnO и ZnS для единицы поверхности мало отличается между собой, но сильно падает с ростом температуры. Поэтому рассчитывать в нашем случае E_q по формуле (1) для большого интервала температур, подобно тому как это делал Левин [10], нельзя. Для ориентировочного определения E аналити-

ческим путем мы применяли формулу (1) лишь для двух близких температур, отличающихся на 20—30°, принимая, что начальное заполнение в этом случае сильно не изменяется. Полученные значения для ZnO приведены в табл. 4, а для ZnS — в табл. 5.

Таблица 3

Заполнение поверхности ZnO и ZnS при адсорбции изопропилового спирта

Температура в °С	100	120	145	150	170	200	240	270
Заполнение поверхности ZnO в %		12,5	8,3		6,9	5,9	3,8	2,1
Заполнение поверхности ZnS в %	17,2	15,2		13,4	8,7			

Таблица 4

Энергия активации разложения изопропилового спирта в слое на ZnO

Температура в °С	Заполнение в %	Значения *E* дегидрирования для разных частей кинетических кривых	Средняя *E* дегидрирования в *ккал/мол*	Значения *E* дегидратации для разных частей кинетических кривых	Средняя *E* дегидратации в *ккал/мол*
120—150	10	27; 27; 22	25	15; 17; 15	16
150—190	6	34; 28; 30; 28	30	15: 14; 12	14
190—225	4,5	47; 46; 45	46	12; 15	14

Таблица 5

Энергия активации разложения изопропилового спирта в слое на ZnS

Температура в °С	Заполнение в %	Значение *E* дегидрирования для разных частей кинетических кривых	Средняя *E* дегидрирования в *ккал/мол*	Значение *E* дегидратации для разных частей кинетических кривых	Средняя *E* дегидратации в *ккал/мол*
100—130	16	19; 18; 18; 20; 15	18	22; 22; 21	22
130—150	14	30; 28; 31; 29	29	25; 23; 24; 25; 22; 21	23
150—170	11	40; 42	41	24; 25; 23	24

Таблица 6

Адсорбция фенола и пиридина на сульфидах в микромолях на 1 мг поверхности

Катализатор	Удельная поверхность в $м^2/г$	Адсорбировано фенола при 25°	Осталось после десорбции при			Адсорбировано пиридина при 25°	Осталось после десорбции при	
			25°	100°	200°		25°	100°
ZnS*	108	3,4	2,9	0,2	0	4,7	—	—
ZnS	145	2,6	2,4	0,3	0	5,3	2,1	0,2
CdS	47	4,4	3,6	0,1	0	5,5	4,3	0
CdS*	71	4,4	3,7	0,4	0	5,6	2,1	—
$ZnS + ZnSO_4$*	101	5,0	4,1	1,9	0,7	6,0	1,7	0,5

Приведем также опыты по изучению кислотно-щелочных свойств сульфидов цинка и кадмия. В табл. 6 приведены данные по адсорбции и десорбции фенола и пиридина на исследованных катализаторах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

В большинстве работ, включавших параллельное исследование окислов и сульфидов тех же металлов, было обнаружено, что сульфиды являются лучшими катализаторами, чем соответствующие окислы. Например Лозовой, Сенявин и Воль-Эпштейн нашли, что сульфиды вольфрама, молибдена и ванадия активнее соответствующих окислов в реакциях гидрирования бензола и нафталина [12].

По Беленькому и Султанову [2], замена части ZnS на ZnO вызывает падение каталитической активности по отношению к дегидрированию этилбензола. Гриффит в своей обзорной статье [13] указывает, что MoS_2 как катализатор деструктивного гидрирования более активен, чем MoO_2. Эти примеры можно было бы умножить. Исключение представляет работа Стивенса, Ки и Тривича [14], в которой найдена большая каталитическая активность окислов по сравнению с соответствующими сульфидами для несколько необычной каталитической реакции фотосинтеза перекиси водорода. В работах Долгова, Карпинского и Силиной [3], Крыловой, Данчевской и Кобозева [4] была найдена приблизительно одинаковая каталитическая активность ZnO и ZnS по отношению к реакции разложения метанола. Следует указать, что в большинстве перечисленных работ отсутствуют измерения поверхности катализаторов.

Согласно представлениям о механизме разложения спиртов, развиваемым в лаборатории катализа ИФХ АН СССР [6, 15], дегидрирование спиртов относится к процессам электронного типа и должно катализироваться в основном соединениями переходных элементов, полупроводниками и металлами. Относительно «полупроводниковых» свойств окислов и сульфидов известно [16], что при переходе от окислов металлов к сульфидам доля ионной связи снижается, а доля ковалентной связи растет, а следовательно, уменьшается ширина запрещенной зоны. Растет также подвижность носителей тока.

Если рассмотреть кислотно-щелочные свойства изученных нами сульфидов (табл. 6 настоящей статьи) и сравнить их с кислотно-щелочными свойствами соответствующих окислов [9], окажется, что поверхность ZnS и CdS обладает повышенной способностью к адсорбции основания и пониженной способностью к адсорбции кислоты по сравнению с поверхностью ZnO и CdO. Слабая кислота — фенол — при десорбции полностью удаляется с поверхности ZnS и CdS уже при 200°, в то время как с поверхности соответствующих окислов—лишь при 300—400°. Наоборот, слабое основание—пиридин—более прочно связан с поверхностью сульфидов. После десорбции при 25° на поверхности ZnS и CdS остается 30 — 70% адсорбированного пиридина, а на поверхности ZnO и CdO — менее 20%. Если правильны представления о значении кислотных свойств катализатора для протекания процесса дегидратации, то переход от окислов к сульфидам должен повышать каталитическую активность по отношению к реакции дегидратации спиртов.

Попытки объяснения изменения каталитических свойств при переходе от окислов к сульфидам при помощи мультиплетных представлений не увенчались успехом. Так, Рубинштейн [17] для объяснения упоминаемых выше данных Гриффита по каталитической активности MoO_2 и MoS_2 для гидрирования этилена вынужден был отказаться от схемы двухточечной адсорбции олефина, принять специальный механизм с одновременным участием шести атомов катализатора и лишь с таким допущением сблизить опытные данные с теорией.

Константа скорости реакции на ZnS и CdS выше, чем на ZnO и CdO [6, 7]. Так, например, на ZnS минимальная температура, при которой в наших условиях можно было обнаружить дегидрирование изопропилового спирта в струевых условиях (в количестве, соответствующем 1—2% разложения), составляла 202°, а на CdS 134°; на ZnO эта величина составляла

240°, а на CdO 190°, хотя поверхность этих окислов превышала поверхность соответствующих сульфидов. В то же время значения энергии активации дегидрирования на различных образцах сульфидов были близки к E дегидрирования на окислах. На разных образцах ZnO E дегидрирования колебалась в пределах 12 000—18 000 *кал/мол*, на ZnS — 15 500—20 500 *кал/мол* (см. табл. 1), т. е. несколько выше. На CdO E дегидрирования составляла 10 000—16 000 *кал/мол* на CdS — близкие величины 11 000—17 000 *кал/мол*. На PbS E дегидрирования также были несколько выше, чем на PbO. Добавка сульфата мало влияет на энергию активации, значительно снижая общую активность.

Результаты исследования разложения изопропилового спирта в слое в общем подтверждают закономерности, найденные в струевых условиях. Энергия активации дегидрирования изопропилового спирта в слое на ZnO сильно зависит от заполнения и изменяется в пределах 25—46 *ккал/мол*, в слое на ZnS — в пределах 19—42 *ккал/мол*. Кинетическое уравнение дегидрирования спирта в слое соответствует неоднородной поверхности с экспоненциальным распределением по энергиям активации. Активность ZnS при реакции в слое выше, чем ZnO, так же как и при реакции в струевых условиях. Следует указать и на различия. Если в струевых условиях на ZnO и на ZnS преобладает дегидрирование, то при разложении в слое на ZnO преобладает дегидратация, а на ZnS дегидрирование и дегидратация протекают в сравнимых размерах. Эти факты также говорят в пользу предположения о резкой зависимости активности от заполнения поверхности (неоднородность или отталкивание).

Резкая зависимость каталитической активности от заполнения, увеличение каталитической активности и гидрирующей способности при переходе от окислов к сульфидам и сопоставление этих изменений с изменениями полупроводниковых свойств (величина запрещенной зоны, подвижность и число носителей тока), влияние добавок и другие факты говорят в пользу предположения о связи каталитических свойств сульфидов и окислов с их полупроводниковыми характеристиками. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в следующей публикации при сопоставлении результатов настоящей работы с каталитическими свойствами селенидов и теллуридов.

По нашим данным, энергия активации дегидратации в слое имеет чрезвычайно низкие значения: 14—16 *ккал/мол* для ZnO и 23—24 *ккал/мол* для ZnS, которые мало изменяются при изменении заполнения поверхности в условиях опыта. Следует, однако, отметить, что при вычислении энергии активации дегидратации в слое могли возникнуть значительные ошибки при вычитании ординат, которое производилось для построения кинетических кривых дегидратации (фиг. 4 и 6). Добавка сульфата к сульфиду, так же как к окислу, увеличивала его дегидратирующие свойства, Энергия активации дегидратации при этом почти не изменялась.

Активность CdS выше, чем ZnS, а энергия активации дегидрирования ниже, т. е. в этом случае закономерности, найденные для окислов — увеличение каталитической активности с ростом атомного веса металла — подтверждаются и для сульфидов. Радиохимические и рентгенографические данные [8] приводят к выводу об устойчивости чистых ZnS и CdS в условиях разложения изопропилового спирта.

ВЫВОДЫ

1. В струевой установке при атмосферном давлении изучено каталитическое разложение изопропилового спирта в интервале температур 190—392° на сульфидах Zn, Cd, Hg, Pb, Bi; на ZnS с добавкой $ZnSO_4$; CdS с добавкой $CdSO_4$ и окислах Pb и Bi.

2. Все изученные сульфиды, кроме PbS, являются по преимуществу дегидрирующими катализаторами. Дегидратация в условиях опыта

протекает в небольших размерах. Продувка воздухом и добавление сульфата вызывает увеличение степени дегидратации изопропилового спирта.

3. Каталитическая активность сульфидов Zn и Cd выше, чем каталитическая активность ZnO и CdO. Энергия активации дегидрирования на CdS ниже, чем энергия активации дегидрирования на ZnS. Изменение метода получения сульфида изменяет его каталитические свойства.

4. В условиях разложения изопропилового спирта в слое активность ZnS выше, чем ZnO. Энергия активации дегидратации в слое на ZnO и ZnS ниже, чем энергия активации дегидрирования. Энергия активации дегидрирования в слое возрастает с заполнением поверхности.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
8. I. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Беркман, И. Морелл и Г. Эглофф, Катализ в органической и неорганической химии, пер. с англ. под ред. Г. М. Цигуро, I, II, М. 1950.
2. М. С. Беленький и А. А. Султанов, Тр. Ин-та химии Аз. ССР, 11, 49, 1953.
3. Б. Н. Долгов, М. И. Карпинский и Н. Н. Силина, Хим. тв. топлива 5, 407 (1934).
4. И. В. Крылова, М. Н. Данчевская и Н. И. Кобозев. ЖФХ 29, 1684 (1955).
5. A. Krause, S. Kotkowski, M. Miezynski, Przem. Chem. 10, 66 (1954).
6. О. В. Крылов, С. З. Рогинский и Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 668.
7. О. В. Крылов, С. З. Рогинский и Е. А. Фокина,, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 421.
8. О. В. Крылов и Е. А. Фокина, Проблемы кинетики и катализа 9, 306 (1957).
9. О. В. Крылов и Е. А. Фокина, Проблемы кинетики и катализа 8, 248 (1955).
10. В. И. Левин, Проблемы кинетики и катализа 7, 205 (1949).
11. H. K. Livingston, J. Coll. Sci. 4, 447 (1949).
12. А. В. Лозовой, С. А. Сенявин и А. Б. Воль-Эпштейн, ЖПХ 28, 175 (1953).
13. R. H. Griffith, Advances in catalysis 1, I (1948).
14. R. E. Steevens, B. Kee, D. Trivich, J. Phys. Chem. 59, 966 (1955).
15. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа 6, 5 (1949).
16. А. Ф. Иоффе, Полупроводники в современной физике, Изд. АН СССР, М.— Л., 1954, стр. 380.
17. А. М. Рубинштейн, Усп. хим. 21, 1287 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 3

Л. И. АВРАМЕНКО, Р. В. КОЛЕСНИКОВА и Л. М. ПОСТНИКОВ

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ АТОМОВ И РАДИКАЛОВ

Изучение кинетики элементарных реакций атомов и радикалов упирается в основном в экспериментальные трудности количественных измерений концентрации частиц с малым временем жизни. Недостаточность сведений о константах скоростей реакций атомов и радикалов связана с отсутствием простых и надежных методов их измерений. Известные методы [1—11] не дают возможности решить задачу определения констант скоростей реакций, например, атомов кислорода. Авторы разработали новый метод определения абсолютных значений констант скоростей реакций атомного кислорода и предлагают его как общий метод для получения абсолютных значений констант скоростей реакций других атомов или радикалов в газовой фазе.

В этом методе в большинстве случаев удается избежать трудностей, связанных с измерениями абсолютных концентраций атомов и радикалов. Для простоты изложения сути предлагаемого метода примем в качестве модели реакции атомного кислорода с разными молекулами. Рассмотрим картину явлений, протекающих в сосуде, схематически изображенном на фигуре. Через сосуд с постоянной скоростью w протекают атомы кислорода вместе с молекулярным кислородом или парами воды, из которых при помощи электроразряда эти атомы получаются [12]. По длине сосуда может существовать какое-то распределение концентрации атомов, как в том случае, когда в сосуд подается горючее, так и в том случае, когда горючее не подается.

Если в сосуд горючее не подается, то атомы кислорода расходуются на рекомбинацию (объемную и стеночную) и на реакцию с газами, поступающими из разряда (H_2O, H_2 или O_2). Если в сосуд подается горючее, то кроме указанных реакций будут еще иметь место реакции атомов кислорода с горючим и далее — с продуктами реакции. Рассмотрим второй случай, когда в сосуд подается горючее, но когда идет беспламенная реакция атомов кислорода. Все процессы, протекающие в условиях наших опытов, можно изобразить следующей общей схемой.

$$O + A \xrightarrow{k_1} \left\{ \begin{array}{ll} B & k_1' \\ B_1 + R_1 & k_1'' \\ B_2 + R_2 & k_1''' \\ \ldots & \\ B_n + R_n & k_1^{n+1} \\ R_1' + R_2' & k_1^{n+2} \end{array} \right. \quad \text{Первичные продукты}$$

$$R_n + O_2 \xrightarrow{k_2} \left\{ \begin{array}{ll} C + R_3' & k_2' \\ ROO & k_2'' \end{array} \right. \quad \text{Вторичные продукты}$$
$$n = 1, 2, 3, \ldots$$

$$\left. \begin{array}{l} O + B_n \xrightarrow{(k_4)_n} \\ n = 1, 2, 3, \ldots \\ O + C \xrightarrow{k_5} \end{array} \right\{ \begin{array}{ll} \left\{ \begin{array}{l} (D)_n \\ (D_1)_n + R_4' \end{array} \right. & \begin{array}{l} (k_4')_n \\ (k_4'')_n \end{array} \\ D_5 & \end{array} \quad \text{Квадратичные продукты}$$

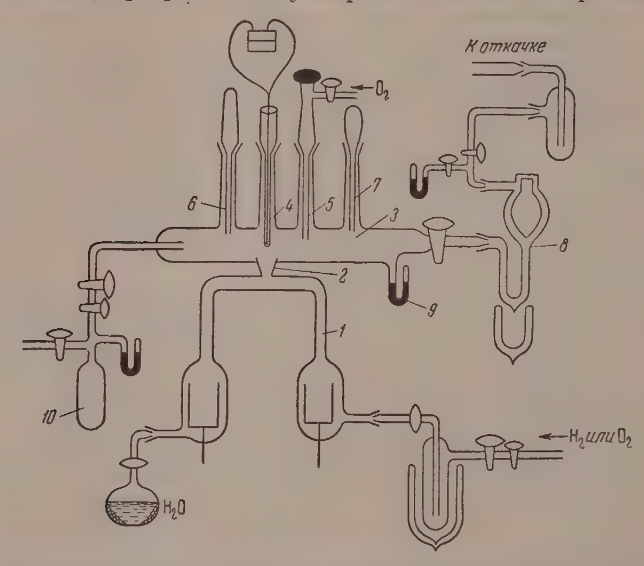
$$O + D_n \xrightarrow{(k_3)_n} \begin{cases} (F)_n & k_3' \\ (F_1)_n + R_5' & k_3'' \end{cases} \quad \text{Кубичные продукты}$$

$$O + M \xrightarrow{k_0'} \quad \text{Гибель линейная в объеме}$$

$$O + \text{стенка} \xrightarrow{k_0''} \text{Гибель линейная на стенке}$$

$$O + O + M \xrightarrow{k_0'''} O_2 + M \quad \text{Гибель квадратичная}$$

В этой схеме A — исходное горючее; O — атомный кислород; $B, B_1 \ldots \ldots B_n$ — первичные устойчивые продукты реакций; $R, R_1, \ldots R_n$ — радикалы или атомы; $k_1, k_2 \ldots k_n$ — суммарные константы скоростей реакций;



Фиг. Схема установки: *1* — разрядная трубка; *2* — сопло; *3* — реакционный сосуд; *4* — термопара; *5*, *6*, *7* — вводы для добавок O_2; *8* — съемная ловушка; *9* — манометр; *10* — калиброванная колба

$k_1', k_1'', \ldots k_1^n$ — константы скоростей соответствующих элементарных реакций; C — вторичные продукты реакций; $(D)_n$, $(D_1)_n$ и т. д. — квадратичные продукты реакции; $(F)_n$, $(F_1)_n$ и т. д. — кубичные продукты реакции; ROO — перекисный радикал; M — устойчивая молекула.

В этой схеме реакциями исходного вещества *A* с радикалами, возникшими в реакции, пренебрегается, поэтому кинетическое уравнение для исходного горючего будет иметь вид:

$$\frac{d(A)}{dt} = -k_1(A)(O). \tag{1}$$

Кинетическое уравнение для скорости исчезновения атомного кислорода в таких условиях опыта можно записать в виде:

$$-\frac{d(O)}{dt} = k_1(A)(O) + \sum k_4^n(O)(B_n) + \sum k_3^m(O)(D_m) + $$
$$+ k_5(O)(C) + k_0(O) + k_0'''(O)^2(M), \tag{2}$$
$$n = 1, 2, 3, \ldots \quad m = 1, 2, 3 \ldots$$

где k_0 — эффективная константа линейной гибели атомов кислорода в отсутствие A и его продуктов реакции; k_0''' — константа квадратичной рекомбинации. Поделив уравнение (2) на уравнение (1), получим:

$$\frac{d(\mathrm{O})}{d(\mathrm{A})} = 1 + \frac{\sum\limits_n k_4^n(\mathrm{B}_n)}{k_1(\mathrm{A})} + \frac{\sum\limits_m k_3^m(\mathrm{D}_m)}{k_1(\mathrm{A})} + \frac{k_5(\mathrm{C})}{k_1(\mathrm{A})} + \frac{k_0}{k_1(\mathrm{A})} + \frac{k_0'''(\mathrm{O})(\mathrm{M})}{k_1(\mathrm{A})}. \qquad (3)$$

Для того чтобы уравнение (3) проинтегрировать, необходимо знать зависимости B_n, D_m и C от A. Эти зависимости были нами выведены ранее [13] при изложении метода определения последовательности элементарных реакций атомов и радикалов. На основе этого метода значения B_n, D и C выражаются через A и A_0 в следующем виде:

$$\mathrm{B}_n = \frac{k_1^{(1+n)}}{k_1 - k_4^{(n)}}\left[\mathrm{A}_0^{\,1-\frac{k_4^n}{k_1}}\,\mathrm{A}^{\frac{k_4^n}{k_1}} - \mathrm{A}\right] \qquad (4)$$

$$\mathrm{D}_m = \frac{k_1^{1+m}\cdot k_4^{1+m}}{k_1 - k_4^m}\mathrm{A}_0\left\{\left(\frac{1}{k_4^m - k_3^m} - \frac{1}{k_1 - k_3^m}\right)\mathrm{A}_0^{-\frac{k_3^m}{k_1}}\,\mathrm{A}^{\frac{k_3^m}{k_1}} - \right.$$
$$\left. - \left[\frac{\mathrm{A}_0^{-\frac{k_4^m}{k_1}}\,\mathrm{A}^{\frac{k_4^m}{k_1}}}{k_4^m - k_3^m} - \frac{\mathrm{A}}{\mathrm{A}_0(k_1 - k_3^m)}\right]\right\} \qquad (5)$$

$$\mathrm{C} = \frac{k_1\cdot k_2}{k_1 - k_9}\left[\mathrm{A}_0^{1-\frac{k_9}{k_1}}\,\mathrm{A}^{\frac{k_9}{k_1}} - \mathrm{A}\right] \qquad (6)$$

Подставив значения B_n, D_m и C, получим дифференциальное уравнение в виде:

$$d(\mathrm{O}) = d(\mathrm{A}) + \frac{d(\mathrm{A})}{k_1(\mathrm{A})}f(\mathrm{A},\mathrm{A}_0) + \frac{k_0}{k_1}\frac{d(\mathrm{A})}{(\mathrm{A})} + \frac{k_0'''(\mathrm{O})\,\mathrm{M}}{k_1}\cdot\frac{d(\mathrm{A})}{(\mathrm{A})}. \qquad (7)$$

Интегрирование дифференциального уравнения (7) при граничных условиях $\mathrm{A} = \mathrm{A}_0$, $(\mathrm{O}) = (\mathrm{O})_0$ и $\mathrm{A} = \mathrm{A}_k$, $(\mathrm{O}) = 0$ дает:

$$\alpha^{\frac{k_0'''\,\mathrm{M}}{k_1}} = 1 - \frac{\frac{(\mathrm{O})_0}{\mathrm{A}_0} + a(\alpha - 1) + б\left(\alpha^{\frac{k_4}{k_1}} - 1\right) + в\left(\alpha^{\frac{k_3}{k_1}} - 1\right)}{\frac{(\mathrm{O})_0}{\mathrm{A}_0} + \frac{k_0}{k_0'''\,\mathrm{M}\mathrm{A}_0} - (a + б + в)}, \qquad (8)$$

где

$$\alpha = \frac{\mathrm{A}_k}{\mathrm{A}_0} = 1 - \frac{\sum\limits_n (B_k)_n + \sum\limits_m (\mathrm{D}_k)_m + \sum\limits_l (F_k)_l}{\mathrm{A}_0};$$

$$a = \frac{k_1}{k_1 - k_0'''\,\mathrm{M}} + \frac{k_1k_4}{(k_4 - k_1)(k_1 - k_0'''\,\mathrm{M})} - \frac{k_1k_3k_4}{(k_4 - k_1)(k_1 - k_3)(k_1 - k_0'''\,\mathrm{M})};$$

$$б = \frac{k_1k_3k_4}{(k_4 - k_1)(k_4 - k_3)(k_4 - k_0'''\,\mathrm{M})} - \frac{k_1k_4}{(k_4 - k_1)(k_4 - k_0'''\,\mathrm{M})};$$

$$в = \frac{k_1k_3k_4}{(k_4 - k_1)(k_1 - k_3)(k_3 - k_0'''\,\mathrm{M})} - \frac{k_1k_3k_4}{(k_4 - k_1)(k_4 - k_3)(k_3 - k_0'''\,\mathrm{M})};$$

Величина α всегда меньше единицы, поэтому, если выбрать достаточно

большие значения A_0, то всегда можно осуществить условия, при которых при разложении в ряд величин $\alpha^{\frac{k_0''' M}{k_1}}$, $\alpha^{\frac{k_4}{k_1}}$ и $\alpha^{\frac{k_3}{k_1}}$ без заметной погрешности можно ограничиться вторыми членами разложения.

Проделав такое разложение в ряд с ограничением ряда первыми двумя членами, из уравнения (8) получим:

$$\frac{k_0''' M}{k_1} \sum = \frac{\frac{(O)_0}{(A)_0} - \left(a + \frac{k_4}{k_1} б + \frac{k_3}{k_1} в\right) \sum}{\frac{(O)_0}{A_0} + \frac{k_0}{k_0''' M} - (a + б + в)}, \tag{9}$$

где

$$\sum = \sum_n (B_k)_n + \sum_m (D_k)_m + \sum_l (F_k)_l.$$

Проделав далее несложные алгебраические преобразования и подставив значения a, $б$ и $в$, выраженные через константы k_1, k_4, k_3 и $k_0''' M$, из (9) получим:

$$\frac{1}{\Sigma} = \frac{1}{(O)_0} + \frac{k_0 + k_0''' M (O)_0}{k_1 (O)_0} \cdot \frac{1}{A_0} \tag{10}$$

Уравнение (10) представляет собой уравнение прямой. Измерив опытным путем величины Σ при различных A_0 и построив график зависимости величин $\frac{1}{\Sigma}$ от $\frac{1}{A_0}$ из наклона прямой, можно получить величину:

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{k_0 + k_0''' M (O)_0}{k_1 (O)_0}. \tag{11}$$

Из отрезка ординаты, отсекаемого пересечением прямой с осью ординат, можно получить величину $\frac{1}{(O)_0}$. Таким образом, из графика получается абсолютное значение суммарной константы скорости k_1 при данной температуре, конечно при условии, что известны величины k_0 и $k_0''' M$ в данных условиях опыта. Определяя $\operatorname{tg} \beta$ при разных температурах, можно получить температурный ход константы k_1, а следовательно, и энергию активации и предэкспоненциальный множитель константы.

Сказанное выше относится к определению суммарных констант скоростей первичных реакций атомов или радикалов. Нередко приходится иметь дело с реакциями, у которых только один первичный продукт. В таких случаях все упрощается, поскольку мы имеем дело не с суммой констант, а с одной константой элементарной реакции. Однако чаще приходится встречаться с реакциями, у которых имеется несколько первичных элементарных реакций, поэтому представляет интерес не только суммарная константа скорости первичных реакций, но и константы скоростей отдельных элементарных реакций. Для решения этого вопроса можно исходить из следующих соображений: суммарная константа скорости первичных реакций, как это видно из общей схемы реакции и из определения, представляет собой простую сумму всех констант первичных элементарных реакций

$$k_1 = k_1' + k_1'' + k_1''' \text{ и т. д.}$$

Для того чтобы определить значение k_1', k_1'', k_1''' при известной k_1, необходимо знать отношения $\frac{k_1'}{k_1}$, $\frac{k_1''}{k_1}$ и $\frac{k_1'''}{k_1}$. Эти отношения можно получить, если каким-либо способом определить скорости превращения в

соответствующий первичный продукт, а также суммарную скорость превращения исходного вещества.

Скорость превращения в данный продукт можно записать в виде:

$$\int_0^l Sk_1'(O)(A)\,dl = (B_k)'\,WS.$$

$$\int_0^l Sk_1''(O)(A)\,dl = (B_k)''\,WS;$$

$$\int_0^l Sk_1'''(O)(A)\,dl = (B_k)'''\,WS \text{ и т. д.}$$

Суммарную скорость превращения исходного вещества A можно выразить через:

$$\int_0^l Sk_1(O)(A)\,dl = WS\left[\sum_n (B_k)_n + \sum_m (D_k)_m + \sum_l (F_k)_l\right] = WS\sum .$$

Следовательно,

$$\frac{Sk_1'\int_0^l (O)(A)\,dl}{Sk_1\int_0^l (O)(A)\,dl} = \frac{(B_k)'}{\Sigma} = \frac{k_1'}{k_1}$$

$$\frac{(B_k)''}{\Sigma} = \frac{k_1''}{k_1} \text{ и } \frac{(B_k)'''}{\Sigma} = \frac{k_1'''}{k_1}.$$

Определение суммарной скорости превращения исходного вещества можно производить либо по расходу вещества за единицу времени, либо по сумме скоростей всех образовавшихся продуктов реакции. Скорость превращения в данный первичный продукт реакции можно определить по предельной скорости накопления этого продукта, если это устойчивый продукт, или по предельной скорости накопления вторичного продукта, если первичным продуктом является радикал. Напомним, что согласно выводам метода последовательности [13] при больших концентрациях исходного вещества A_0 для первичных и вторичных продуктов наступает предельное значение скорости накопления, а скорости накопления квадратичных продуктов стремятся к нулю. Поэтому, производя измерения скорости накопления отдельного первичного продукта при достижении его предела, мы исключаем неточности в определении, связанные с расходованием первичного продукта в квадратичных и кубичных реакциях.

Таким путем константу скорости отдельной элементарной реакции можно определять по формуле:

$$k_1' = k_1\,\frac{(B_k)'}{\Sigma}. \qquad (12)$$

Заменив в уравнении (10) величину Σ через B_k' по формуле (12), получим:

$$\frac{1}{(B_k)'} = \frac{k_1}{k_1'(O)_0} + \frac{k_0 + k_0'''M\,(O)_0}{k_1(O)_0}\cdot\frac{k_1}{k_1'(A_0)}. \qquad (13)$$

Уравнение (13) показывает, что для определения суммарной константы скорости реакции атомного кислорода k_1 нет необходимости производить измерения всех первичных продуктов реакции или суммы всех вообще

продуктов реакции, а что достаточно измерить скорость накопления одного из первичных продуктов реакции, чтобы можно было определять именно суммарную константу k_1, а не индивидуальную. Естественно, что в качестве такого первичного продукта следует выбирать такой, который легче других поддается измерениям и который не вызывает сомнений в своем первичном происхождении. Аналогичный результат получится, если производить измерения скоростей накопления не одного первичного продукта, а нескольких вместе.

Единственное осложнение, которое получается в случае, когда $k_0 \simeq \simeq k_0''' M(O)_0$, состоит в необходимости дополнительного определения величины $(O)_0$. Из уравнения (13) вытекают два частных случая, один из которых позволяет определять суммарную константу k_1, а второй — индивидуальную k_1'.

В том случае, когда преобладает скорость линейной рекомбинации над квадратичной, т. е. когда $k_0 \gg k_0''' M(O)_0$, из уравнения (13) получается:

$$\frac{1}{(B_k)'} = \frac{k_1}{k_1'(O)_0} + \frac{k_0}{k_1(O)_0} \cdot \frac{k_1}{k_1' A_0} \tag{14}$$

Следовательно, по уравнению (14) из тангенса угла наклона и отрезка, отсекаемого на оси ординат, получается суммарная константа k_1 без измерений величины $(O)_0$.

В случае преобладания скорости квадратичной рекомбинации атомов кислорода над скоростью линейной, т. е. когда $k_0 \ll k_0''' M(O)_0$, получается:

$$\frac{1}{(B_k)'} = \frac{k_1}{k_1'(O)_0} + \frac{k_0''' M}{k_1' A_0}. \tag{15}$$

Из уравнения (15) сразу (без измерения суммы всех продуктов и без измерения $(O)_0$ получается значение индивидуальной константы k_1' по тангенсу угла наклона прямой.

Таким образом, пользуясь предложенным методом измерений, можно определять как суммарную константу скорости реакции атомов кислорода, так и константы отдельных первичных элементарных реакций. Следует, однако, заметить, что, пользуясь этим методом, нельзя забывать и о границах его применимости. Дело в том, что все наши выводы справедливы при достаточно больших значениях величины A_0 (начальной концентрации исходного вещества) по сравнению с $(O)_0$ (начальной концентрацией атомов кислорода), когда уже не играет существенной роли образование квадратичных и кубичных продуктов и в то же время величина A_0 не должна быть слишком велика из-за того, что при каком-то значении A_0 прекращается дальнейший рост B_k'. Поэтому не следует удивляться, если на опыте не получится прямой линии при всех значениях A_0. Отсутствие прямой линии для какого-то первичного продукта будет свидетельствовать о неприменимости, в широком интервале значений A_0, нашего метода. Однако надо полагать, что всегда найдется интервал значений A_0, при которых можно выделить, при достаточно больших A_0, прямолинейный участок, по которому можно определять константы. Справедливо ли такое утверждение всегда, покажет опыт.

Все сказанное выше сохраняет силу и в том случае, когда необходимо определить константы скоростей реакций любых других атомов или радикалов. Естественно, конечно, что для других атомов и радикалов будут другие конкретные схемы реакций. Естественно также, что для каждого атома или радикала должны быть измерены свои константы k_0 и k''' в условиях проводимых опытов, однако метод исследования почти во всех деталях может сохраняться и давать как суммарные, так и индивидуальные константы скоростей элементарных реакций. В качестве иллюстрации нами

была рассмотрена такая схема реакции метильных радикалов с молекулой кислорода:

$$CH_3 + O_2 \xrightarrow{k_1} CH_3OO \quad k_1$$

$$CH_3OO \xrightarrow{+CH_3COCH_3} CH_3OOH + CH_3COCH_2 \quad k_2$$

$$\xrightarrow{k_3} H_2O + HCO \quad k_3$$

$$CH_3 + CH_3COCH_3 \xrightarrow{k_0''} CH_4 + CH_3COCH_2 \quad k_0''$$

$$CH_3 + CH_3 \xrightarrow{k_0'''} C_2H_6 \quad k_0'''$$

$$CH_3 \xrightarrow{\text{стенка}} \text{гибель} \quad k_0'$$

Исходя из этой схемы реакции радикала CH_3, который может быть получен термической диссоциацией ацетона, и применяя изложенный выше метод измерений и рассуждений, можно получить связь между скоростью накопления гидроперекиси и начальной концентрацией $(O_2)_0$ в виде:

$$\frac{1}{(CH_3OOH)_k} = \frac{1 + \frac{k_3}{k_2(CH_3COCH_3)}}{(CH_3)_0} + \frac{k_0 + k_0'''(CH_3)_0}{k_1(O_2)_0(CH_3)_0}\left(1 + \frac{k_3}{k_2(CH_3COCH_3)}\right). \quad (16)$$

Уравнение (16), так же как и (13), представляет собой уравнение прямой, из тангенса наклона которой и отрезка можно получить суммарную константу скорости элементарной реакции $CH_3 + O_2 \xrightarrow{k_1} CH_3OO$, если известны k_0, k_0''' и $(CH_3)_0$ в общем случае или когда известны только k_0 или $k_0'''(CH_3)_0$ — в частных случаях.

Нами рассмотрены здесь реакции бирадикала (атома кислорода) и монорадикала CH_3. Идентичность выводов, которые можно сделать в этих обоих случаях, позволяет думать о применимости нашего метода к любому другому типу радикалов и атомов. На основе описанного выше метода нами получены константы скоростей элементарных реакций атомов кислорода с такими молекулами, как CO, CH_4, CH_3OH, а также получены константы скоростей реакций радикалов CH_3 и C_2H_5 с молекулой кислорода. Подробное описание этих результатов будет сообщено позднее.

В заключение авторы выражают благодарность за ценные советы Н. Н. Семенову и В. Н. Кондратьеву.

ВЫВОДЫ

Предложен новый метод для определения абсолютных значений констант скоростей элементарных реакций атомов и радикалов с молекулами в газовой фазе.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
21. I. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Авраменко, Сб. «Кинетика цепных реакций окисления», Изд. АН СССР, 1950, стр. 233.
2. F. Briers, D. L. Chapman, E. Walters, J. Chem. Soc. 1926, 562.
3. G. M. Burnett, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc. A189, 456, 481, 494 (1947).

4. R. Gomer, G. B. Kistiakowsky, J. Chem. Phys. 19, 85 (1951).
5. A. Noyes, Ph. A. Leighton, The photochemistry of gases, N. Y., 1941, стр. 202.
6. R. G. Dickenson, H. P. Nies, J. Am. Chem. Soc. 57, 2382 (1935).
7. A. F. Trotman-Dickenson, J. R. Birchard, E. W. R. Steacie, J. Chem. Phys. 19, 163 (1951).
8. A. F. Trotman-Dickenson, E. W. R. Steacie, J. Chem. Phys. 18, 1097 (1950); 19, 169, 329 (1951); J. Am. Chem. Soc. 72, 2310 (1950).
9. D. M. Miller, E. W. R. Steacie, J. Chem. Phys. 19, 73 (1951).
10. K. U. Ingold, F. P. Lossing, J. Chem. Phys. 20, 907 (1952); 21, 1135 (1953); Disc. Faraday Soc. 14, 34 (1953).
11. Л. И. Авраменко и Р. В. Лоренцо, ЖФХ, 24, 207 (1950).
12. Л. И. Авраменко, ЖФХ, 23, 790 (1949).
13. Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова, Изв. АН СССР. ОХН 1955, 386; ДАН 92, 349 (1953); Сб. «Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе», Изд. АН СССР, 1955. стр. 187.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 3

Л. В. РАДУШКЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ В ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

СООБЩЕНИЕ 2. ОЦЕНКА НЕКОТОРЫХ ПРИБЛИЖЕННЫХ РАСЧЕТОВ КАПИЛЛЯРНО-КОНДЕНСИРОВАННЫХ ОБЪЕМОВ

В предыдущем сообщении [1] был приведен расчет капиллярно-конденсированных объемов жидкости близ точки контакта двух одинаковых сферических частиц. В этом расчете принималось во внимание условие термодинамического равновесия между паром и жидкостью, находящейся между контактирующими шарами. Кроме того, допускалось полное смачивание жидкостью поверхности частиц, так как при тех давлениях пара, при которых можно ожидать начала капиллярной конденсации, поверхность частицы уже покрыта адсорбированной полимолекулярной пленкой, обеспечивающей полное смачивание при всех условиях. Влиянием веса конденсированного вещества на форму профиля мениска вполне можно пренебречь вследствие ничтожного количества жидкости у точки контакта. Все эти соображения позволяют утверждать, что проведенные нами расчеты являются наиболее точными и физически достаточно обоснованы. Первоначальные вычисления являются несколько громоздкими, хотя и приводят к ряду таблиц, которые легко могут быть использованы для окончательных расчетов. Все же поиски приближенного решения задачи представляют известный интерес. В связи с различными практическими потребностями некоторыми авторами ранее были даны приближенные схемы расчета объемов жидкости близ точки контакта двух шаров одинакового радиуса. Так, в монографии Лейбензона [2] вычислялся объем нефти, удерживаемый близ контактирующих зерен песка применительно к задачам фильтрации нефти через грунт. Хигути и Утсуги [3] нашли приближенным методом объем жидкости в аналогичном случае в связи с интерпретацией изотерм адсорбции паров. В выступлении на дискуссии в Фарадеевском обществе Дэвис [4] также привел приближенные расчеты той же величины, рассматривая вопрос о контактных углах и о роли силы тяжести при дренаже воды в песках. Для определения удержанной воды в зернистых пищевых продуктах приближенные расчеты подобного рода были выполнены Лыковым [5]. С необходимостью аналогичных расчетов приходится также встречаться в разнообразных вопросах технологии [6].

Во всех перечисленных работах, а также при осуществлении других возможностей, о которых идет речь ниже, вводится как основное упрощающее предположение допущение, что профиль мениска жидкости между контактирующими частицами является дугой окружности. Это положение и приводит к упрощению расчетов, хотя, строго говоря, требование постоянства кривизны во всех точках поверхности жидкости при равновесии приводит к тому, что при $p/p_s < 1$ этот профиль является дугой трохоиды, переходящей при $p/p_s = 1$ в отрезок цепной линии.

Легко показать, что при любой упрощенной модели для системы из двух контактирующих шаров, если принять, что профиль мениска есть дуга

окружности, искомый объем на основании геометрических построений будет выражен соотношением:

$$V_{\text{пр}} = 2\pi R^3 \cdot \alpha^2 \left(1 - \sqrt{2\alpha + \alpha^2} \cdot \arcsin \frac{1}{1+\alpha}\right), \quad (1)$$

где $V_{\text{пр}}$ — объем жидкости между шарами: R — радиус шара и $\alpha = r/R$ — отношение радиусов мениска и шара. Если ввести для удобства функцию

$$Y(\alpha) = \alpha^2 \left(1 - \sqrt{2\alpha + \alpha^2} \cdot \arcsin \frac{1}{1+\alpha}\right), \quad (2)$$

то

$$V_{\text{пр}} = 2\pi R^3 \cdot Y(\alpha). \quad (1')$$

В этих формулах α зависит от относительного давления пара p/p_s, причем характер зависимости определяется содержанием сделанного допущения о кривизне жидкой поверхности. В расчетах проще ввести некоторую функцию от α, названную нами модельной функцией $\Psi(\alpha)$, по которой при заданном p/p_s мы находим величину α. В дальнейшем всюду принимается полное смачивание поверхности частиц.

Кривизна поверхности жидкости между шарами может быть выражена в общем случае уравнением Кельвина

$$K = 1/r_1 + 1/r_2 = 2/C, \quad (3)$$

где r_1 — радиус вогнутого профиля; r_2 — радиус обратной кривизны и C — выражается соотношением

$$C = \frac{2\sigma v_0}{R_0 T \ln p_s/p}. \quad (4)$$

Соответственно упрощенным представлениям о вогнутом мениске жидкости вблизи точки контакта возможны по крайней мере пять моделей, дающих значения r_1 и r_2 и связывающих эти величины с кельвиновским радиусом C формулы (4).

Модель А. Положим $r_1 = r_2 = r$. Тогда из формулы (3) следует

$$r = C = \frac{2\sigma v_0}{R_0 T \ln p_s/p}.$$

Отсюда получаем $r/R = \alpha = C/R$, т. е. модельная функция имеет наиболее простой вид

$$\Psi_A(\alpha) \equiv \alpha = C/R. \quad (5)$$

Задавая какое-либо p/p_s, находим из формулы (4) величину C и отсюда α, затем из (2) получаем величину относительного объема $Y(\alpha)$ и из (1) значение объема V.

Эта модель использовалась японскими авторами [3]. Здесь мениск близ точки контакта отождествляется с круглым мениском в цилиндрическом капилляре.

Модель В. При малых относительных давлениях или при больших размерах сферических частиц можно предполагать, что внутренняя кривизна поверхности много меньше внешней кривизны, и в пределе приближенно принять, что $r_2 = \infty$. Тогда из (3) следует

$$1/r_1 = 2/C.$$

Такое предположение делается в работе Чмутова [7]. Таким образом $\alpha = C/2R$, откуда

$$\Psi_B(\alpha) \equiv \alpha = C/2R. \quad (6)$$

Модель С. В своих расчетах Дэвис [4] полагает, что внутренний радиус кривизны во всех точках жидкого слоя равен минимальному

радиусу окружности шейки вокруг точки контакта. Тогда с учетом разных знаков r_1 и r_2 имеем $r_2 = -r_{\min}$ и

$$1/r - 1/r_{\min} = 2/C.$$

Из геометрического построения следует, что $r_{\min} = R(\sqrt{2\alpha + \alpha^2} - \alpha)$. Поэтому в данном случае

$$\Psi_c(\alpha) \equiv \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\sqrt{2\alpha + \alpha^2} - \alpha} = 2R/C. \qquad (7)$$

Модель D. Внутренний радиус кривизны жидкого тела вращения меняется от $r_{\min}$ до R, и это дает возможность предположить, что модель, в которой принято среднее арифметическое этих радиусов в качестве средней внутренней кривизны, должна несколько лучше соответствовать точному расчету, чем модель C, поэтому принимаем

$$\bar{r} = \frac{r_{\min} + R}{2}$$

и тогда из геометрического построения

$$\bar{r} = R\,\frac{\sqrt{2\alpha + \alpha^2} - \alpha + 1}{2},$$

откуда

$$\Psi_D(\alpha) \equiv \frac{1}{\alpha} - \frac{2}{\sqrt{2\alpha + \alpha^2} - \alpha + 1} = 2R/C. \qquad (8)$$

Модель E. Возможно, что введение средней внутренней кривизны даст результаты, еще ближе подходящие к точному расчету, поэтому целесообразно принять

$$\bar{K} = \frac{K_{\min} + K_{\max}}{2}.$$

В этом случае средний радиус $\bar{r}_k$ по кривизне вычисляется из соотношения

$$\frac{1}{\bar{r}_k} = \frac{1}{R} \cdot \frac{1 + (\sqrt{2\alpha + \alpha^2} - \alpha)^{-1}}{2}.$$

Следовательно,

$$\Psi_E(\alpha) \equiv \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{\sqrt{2\alpha + \alpha^2} - \alpha}\right) = 2R/C. \qquad (9)$$

Легко видеть, что все пять модельных функций унифицируются, если ввести параметр $b = 2R/C$. Тогда из соотношений (5) — (9) находим:

$$\left.\begin{aligned}
\varphi_A(\alpha) &\equiv 2/\alpha = b \\
\varphi_B(\alpha) &\equiv 1/\alpha = b \\
\varphi_C(\alpha) &\equiv 1/\alpha - \frac{1}{\sqrt{2\alpha + \alpha^2} - \alpha} = b \\
\varphi_D(\alpha) &\equiv 1/\alpha - \frac{2}{\sqrt{2\alpha + \alpha^2} - \alpha + 1} = b \\
\varphi_E(\alpha) &\equiv 1/\alpha - {}^1/_2[1 + (\sqrt{2\alpha + \alpha^2} - \alpha)^{-1}] = b
\end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

Для определенного сорбирующегося вещества при различных значениях p/p_s величины параметра b легко вычисляются для заданного радиуса шара. В дальнейшем мы ограничиваемся задачей, относящейся к весьма малым радиусам сферических частиц, когда R лежит в интер-

вале 10^{-6}—10^{-4} *см*. Сравнение приближенных расчетов с точными было сделано в виде примера для бензола при 20°, когда

$$C = 0{,}917 \cdot 10^{-7} (\lg p_s/p)^{-1} \ см.$$

Значения приближенных величин объемов проще всего находим следующим путем. Вначале вычисляем величины b для бензола для разных p/p_s в интервале от 0,5 до 1,0, после чего из уравнений (10) непосредственным вычислением и графическим путем находим соответствующие значения α для всех пяти моделей. Затем по найденным α определяем относительные объемы $Y(\alpha)$ по (2)*. Для сравнения приближенных величин объемов $V_{пр}$ с точными $V_{точн}$ служило отношение

$$\varepsilon = V_{пр} / V_{точн},$$

где числитель выражается формулой (1′),

$$V_{пр} = 2\pi R^3 \cdot Y(\alpha),$$

тогда как $Y_{точн}$ находим из выражения

$$V_{точн} = {}^2/_3 \, \pi R^3 \cdot U = 2\pi R^3 \cdot V,$$

в котором U — значение относительного объема, найденное нами в первом сообщении по точной теории [1]. Таким образом

$$\varepsilon = Y(\alpha)/V,$$

где $V = U/3$.

В таблице приведены величины ε для радиусов частиц $1 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ *см* при разных относительных давлениях, а также даны соответствующие значения V. Аналогичные результаты были получены для шаров с радиусами $5 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ *см*, но мы их для сокращения не приводим.

Анализ полученных результатов приводит к выводу, что все приближенные схемы расчета за исключением основанного на модели A верно передают порядок величин капиллярно-конденсированных объемов. Однако расхождения с точными величинами все же являются значительными в интересующей нас области размеров шаров и относительных давлений. Важно отметить, что расхождения не имеют тенденции убывать с ростом размеров сферических частиц. Изучение данных таблицы показывает далее, что отношения ε для каждой модели не являются постоянными, но обнаруживают для каждого размера шаров определенный и сложный ход, так что подобор какого-либо пересчетного коэффициента является мало надежным.

Из всех моделей первая (A) показала наибольшие расхождения с точными значениями. Величины капиллярно-конденсированных объемов из модели A во всех случаях оказываются завышенными, превосходя точные значения в среднем в 3—4 и более раз. Модель B также дает значительные расхождения с точными расчетами. Отношения ε по этой модели отклоняются от единицы в ту и другую сторону, и отклонения составляют от 30 до 300%. Таким образом, при сравнениях с экспериментальными данными, когда точность опыта достаточно велика, обе модели не пригодны для оценки явления капиллярной конденсации в системе из контактирующих шаров весьма малых размеров. Что касается остальных моделей, то наибольшее отклонение в модели C составляет примерно 40% и все данные оказываются заниженными; модель D обнаруживает наибольшее отклонение от точного расчета, примерно равное 25%, и в общем $\sim$ 10—15% в ту и другую сторону от единицы. Наконец модель E дает наибольшее отклонение 30% и в среднем $\sim$ 10% в ту и другую

* При расчетах применяли «Шестизначные таблицы тригонометрических функций» Петерса (Геодезиздат, М., 1941) и таблицы Барлоу (Изд. ИЛ, М., 1950). Вычисления проводились на арифмометре.

Таблица

p/p_s	A	B	C	D	E	V
$R = 1\cdot10^{-6}$ *см*						
	ε	ε	ε	ε	ε	
0,5	4,21	1,57	0,918	1,17	1,109	$59\cdot10^{-4}$
0,6	4,27	1,69	0,940	1 15	1,108	$86\cdot10^{-4}$
0,7	4,18	1,80	0,903	1,13	1,070	$132,8\cdot10^{-4}$
0,8	4,05	1,97	0,834	1,07	1,007	$219,0\cdot10^{-4}$
0,85	3,93	2,09	0,801	1,02	0,964	$293,3\cdot10^{-4}$
0,90	3,93	2,26	0,776	0,976	0,932	$413,3\cdot10^{-4}$
0 95	3,94	2,84	0,779	0,968	0,941	$556,7\cdot10^{-4}$
$R = 1\cdot10^{-5}$ *см*						
0,5	2,67	0,769	0,605	0,747	0,700	$2,33\cdot10^{-4}$
0,6	3,21	0,927	0,749	0,871	0,808	$3,33\cdot10^{-4}$
0,7	3,70	1,096	0,833	1,011	0,936	$5,38\cdot10^{-4}$
0,8	4,08	1,270	0,943	1,133	1,047	$10,67\cdot10^{-4}$
0,85	4,203	1,352	0,932	1,193	1,080	$17,25\cdot10^{-4}$
0,90	4,22	1,450	0,931	1,167	1,085	$33,00\cdot10^{-4}$
0,95	4,28	1,696	0,942	1,157	1,100	$85,67\cdot10^{-4}$

сторону. Следовательно, при не очень точных расчетах, когда ошибка опытов в среднем составляет $\sim 10\%$, в качестве приближенной схемы можно пользоваться моделями D или E, но при этом ошибки отдельных значений найденных таким путем объемов могут составлять 25—30%. Вычисления, которых мы здесь не приводим, показали, что для ячеек из неравных контактирующих шаров расхождения с точными расчетами оказываются еще более значительными, откуда следует, что в рассматриваемой задаче приближенные расчеты, основанные на допущении круглого профиля мениска, имеют лишь ограниченное значение. Возможно, что более целесообразным является подбор эмпирического уравнения для найденной нами зависимости объема жидкости от безразмерного отношения кельвиновского радиуса к радиусу шара.

ВЫВОДЫ

1. Показано сравнением с точными расчетами, что приближенные вычисления объемов жидкости, образующейся близ точки контакта двух шаров при капиллярной конденсации, недостаточно надежны, если допускается, что профилем мениска является дуга окружности.

2. Для ячейки из шаров одинакового радиуса ошибки отдельных значений объемов могут составлять 25—30% в лучших приближенных схемах, когда вводится средний радиус кривизны мениска или средняя кривизна поверхности. При некоторых других возможных упрощениях ошибка еще значительнее.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
20. I. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Радушкевич, Изв. АН СССР, ОХН, 1952. 1008.
2. Л. С. Лейбензон, Движение природных жидкостей и газов в пористой среде, ОГИЗ, Гостехиздат, 1947, стр. 63.
3. J. Higuti, H. Utsugi, Science Reports of the Tôhoku University, ser. 1, 36, № 1, 27 (1952).
4. C. N. Davies, Disc. Faraday Soc. 3, 123 (1948).
5. А. В. Лыков, Теория сушки, Госэнергоиздат, 1950, стр. 108.
6. H. W. Cremer, T. Davies, Chem. Eng. Pract., vol. 2 (London, Butterworths Sci. Publ., 1956), P. Eisenklam, Porous masses, 354.
7 К. В. Чмутов, Колл. ж. 11, 44 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 3

Р. Г. ПЕТРОВА и Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

СИНТЕЗ МЕРКАПТАНОВ, ДИСУЛЬФИДОВ И СУЛЬФОКИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ ТРИХЛОРМЕТИЛЬНЫЕ, ДИХЛОРВИНИЛЬНЫЕ ИЛИ КАРБОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Несмеянов, Захаркин и Петрова [1] описали получение сульфидов типов: $S[(CH_2)_n CH_2CCl_3]_2$; $S[(CH_2)_nCH{=}CCl_2]_2$; $S[(CH_2)_nCH_2COOH]_2$, исходя из α,α,α,ω-тетрахлоралканов. Нам казалось интересным получение из α,α,α,ω-тетрахлоралканов также и соединений с другими функциями, содержащими серу, а именно меркаптанов, дисульфидов и сульфокислот типа $HS(CH_2)_nCH_2CCl_3$ (I); $HS(CH_2)_nCH{=}CCl_2$ (II); $HS(CH_2)_nCOOR$ (III); $[-S(CH_2)_nCH_2CCl_3]_2$ (IV); $[-S(CH_2)_nCH{=}CCl_2]_2$ (V); $[-S(CH_2)_nCOOR]_2$ (VI); $HO_3S(CH_2)_nCH_2CCl_3$ (VII); $HO_3S(CH_2)_nCOOR$ (VIII), где R = H, алкил. Эти соединения или их производные представляют интерес в качестве промежуточных продуктов для синтеза, а также, по-видимому, могут найти применение в качестве пластификаторов [2], смазочных масел [3], эмульгаторов, моющих средств и для получения синтетических смол [2].

В литературе не имеется указаний о синтезе соединений типа (II), (IV), (V) и (VII). Из соединений типа (I) в одном из патентов упомянуто получение 1,1,1-трихлор-9-меркаптононана, исходя из 1,1,1,9-тетрахлорнонана. Но никаких сведений об условиях синтеза, а также о константах полученного соединения не приводится [4]. Что касается ω-меркаптокарбоновых кислот (III), то низшие члены этого ряда соединений с числом атомов углерода 2 и 3 получены и достаточно подробно изучены. Из числа сульфокарбоновых кислот типа (VIII) до настоящего времени не описана кислота строения $HO_3S(CH_2)_4COOH$, являющаяся серусодержащим аналогом адипиновой кислоты.

Дитиопроизводные типов (IV) — (VI) нами получены действием дисульфида натрия на соответствующие α, α, α, ω-тетрахлоралканы, α,α,ω,-трихлоралкены и ω-хлоркарбоновые кислоты. Полученные хлорсодержащие дисульфиды, а также эфиры δ,δ′-дитиодивалериановой кислоты представляют собой высококипящие жидкости, перегоняющиеся в вакууме без разложения. Строение бис-(5,5,5-трихлорамил)дисульфида подтверждается получением из него 5,5,5-трихлорсульфенхлорида под действием хлора и δ,δ′-дитиодивалериановой кислоты — гидролизом. Следует отметить, что при гидролизе бис-(5,5,5-трихлорамил)дисульфида в среде концентрированной серной кислоты δ,δ′-дитиодивалериановая кислота выделена лишь с небольшим выходом вследствие наступающего осмоления. Эта кислота с хорошим выходом получена взаимодействием натриевой соли δ-хлорвалериановой кислоты и дисульфида натрия в водном растворе. При окислении δ,δ′-дитиодивалериановой кислоты 28%-ной перекисью водорода в уксусной кислоте образуется дисульфоксид состава $C_{10}H_{18}O_6S_2$.

Строение δ,δ′-дитиодивалериановой кислоты подтверждается также восстановлением ее цинком в серной кислоте с получением δ-меркапто-

валериановой кислоты. Ранее меркаптовалериановая кислота [5] была получена присоединением тиолуксусной кислоты к γ,δ-пентеновой кислоте с последующим гидролизом по схеме:

$$CH_2 = CHCH_2CH_2CO_2H + CH_3COSH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3COSCH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H \rightarrow HSCH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H.$$

Прямого доказательства того, что присоединение тиолуксусной кислоты к γ,δ-пентеновой кислоте произошло не по правилу Марковникова и без изомеризации исходной кислоты, в работе не приведено. При окислении этой меркаптовалериановой кислоты йодом была выделена дитиодивалериановая кислота. Эти способы получения меркаптовалериановой и дитиодивалериановной кислот не могут иметь практического значения из-за многостадийности и сравнительной трудности получения исходных веществ.

Другие меркаптосоединения типа (I) — (III) получены нами обменным разложением соответствующих ω-хлорпроизводных с гидросульфидом натрия. В качестве побочных продуктов при этом всегда получались и соответствующие тиопроизводные. Натриевые соли сульфокислот (VII) и (VIII) получены длительным нагреванием хлорпроизводных с сернистокислым натрием в водно-спиртовой среде. Реакция между 1,1,5-трихлорпентеном-1 и сернистокислым натрием течет более сложно с образованием наряду с 5,5-дихлорпентен-4-илсульфонатом натрия также соединения, содержащего две сульфогруппы в молекуле. Соли сульфокислот прочно связывают кристаллизационную воду, от которой удается их освободить лишь при длительном нагревании при 120°.

Действием S-бензилтиуроний хлорида на сульфонаты натрия в воднспиртовой среде были получены тиурониевые производные (см. таблицу).

Таблица

Формула сульфокислоты	Т. пл. тиурониевого производного в °C	Найдено в %			Вычислено в %		
		C	H	N	C	H	N
$CCl_3(CH_2)_4SO_3H$	142			6,49 6,55			6,64
$CCl_3(CH_2)_6SO_3H$	140			6,37 6,27			6,45
$CCl_3(CH_2)_8SO_3H$	123	42,51 42,72	5,57 5,68	6,10 6,13	42,72	5,66	5,86
$C_2H_5OOC(CH_2)_4SO_3H$	105	47,61 47,86	6,10 6,31		47,87	6,38	

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бис-(5,5,5-трихлорамил)дисульфид $[CCl_3-(CH_2)_4]S_2$. К раствору дисульфида натрия, полученному из 24 *г* сульфида натрия ($Na_2S \cdot 9H_2O$) и 3,2 *г* серы в 120 *мл* этилового спирта, прибавлены 42 *г* 1,1,1,5-тетрахлорпентана, и смесь кипятилась при перемешивании в течение 2 *ч*. Спирт отогнан, остаток вылит в воду и слои разделены. Масляный слой промыт водой, высушен хлористым кальцием. Вес сырого ди-(5,5,5-трихлорамил) дисульфида 37,3 *г* (90% от теорет.); т. кип. 215—218° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5449; d_4^{20} 1,3895; найдено *MR* 93,96; вычислено *MR* 93,72.

Найдено %: C 29,51; 29,39; H 3,99; 3,97; Cl 57,85; 58,03
$C_{10}H_{16}Cl_6S_2$. Вычислено %: C 29,07; H 3,87; Cl 58,67

5,5,5-Трихлорамилсульфенхлорид $ClS(CH_2)_4CCl_3$. К хорошо перемешиваемому и охлажденному раствору 20,6 *г* ди-(5,5,5-трихлорамил)дисульфида в сухом четыреххлористом углероде прибавлено 5 *г* хлора в четыреххлористом углероде при температуре —10 —20°. Реакционная смесь перемешивалась в течение часа при температуре ниже 0°, затем растворитель отогнан на водоструйном насосе. От остатка отогнан в вакууме полученный 5,5,5-трихлорамилсульфенхлорид — жидкость, которая при стоянии на воздухе выделяет хлористый водород; т. кип. 96—98° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5308; d_4^{20} 1,4250; найдено *MR* 52,46; вычислено *MR* 52,76

	Найдено %:	C 24,59; 24,85;	H 3,16; 3,20;	Cl 58,74; 58,63
$C_5H_8SCl_4$.	Вычислено %:	C 24,79;	H 3,31;	Cl 58,67

Бис-(5,5-дихлорпентен-4-ил)дисульфид $[CCl_2{=}CH(CH_2)_3]S_2$. Из 17,5 *г* 1,1,5-трихлорпентена-1, 12 *г* сульфида натрия ($Na_2S \cdot 9\ H_2O$) и 1,6 *г* серы в 60 *мл* этилового спирта получено 14,5 *г* сырого вещества. При перегонке в вакууме собраны две фракции:

Фр. I, т. кип. 174—178° (1,5—2 *мм*); 8,4 *г*
Фр. II, т. кип. 180—200° (2—3 *мм*); 4,3 *г*

Фракция I представляет собой ди-(5,5-дихлорпентен-4-ил)дисульфид с n_D^{20} 1,5592; d_4^{20} 1,3244; найдено *MR* 82,91; вычислено *MR* 83,05

	Найдено %:	C 35,42; 35,53;	H 4,22; 4,02
$C_{10}H_{14}S_2Cl_4$.	Вычислено %:	C 35,29;	H 4,12

Более высококипящая фракция, по-видимому, содержит трисульфид.

δ,δ'-Дитиодивалериановая кислота $S_2[(CH_2)_4CO_2H]_2$. К раствору 48 *г* сульфида натрия в 50 *мл* воды добавлено 6,4 *г* серы, и смесь нагрета до полного растворения серы на водяной бане. Затем к раствору прибавлена натриевая соль δ-хлорвалериановой кислоты, полученная из 55 *г* δ-хлорвалериановой кислоты и 16 *г* NaOH в 160 *мл* воды, и раствор был нагрет в течение 2 *ч* на водяной бане. После охлаждения и подкисления разбавленной серной кислотой выпавший осадок отфильтрован и промыт водой до исчезновения кислой реакции на конго. Вес сухой дитиодивалериановой кислоты 43,3 *г* (81% от теорет.). После перекристаллизации из воды, водного спирта и дихлорэтана т. пл. 84,5—85°. Температура плавления по литературным данным 88—90° [5]

	Найдено %:	C 44,85; 45,01;	H 6,70; 6.73;	S 23,67; 23,77
$C_{10}H_{18}O_4S_2$.	Вычислено %:	C 45,11;	H 6,76;	S 24,06

Дитиодивалериановая кислота была получена также гидролизом ди-5,5,5-трихлорамилдисульфида концентрированной серной кислотой. Указанная реакция сопровождалась сильным осмолением, и кислоту удалось выделить лишь с небольшим выходом; т. пл. 84—85 (из воды). При окислении δ,δ'-дитиодивалериановой кислоты избытком перекиси водорода в ледяной уксусной кислоте получен соответствующий дисульфоксид состава $C_{10}H_{18}O_6S_2$ с т. пл. 118° (из спирта)

	Найдено %:	C 40,14; 40,05;	H 6,08; 6,15;	S 21,77; 21,76
$C_{10}H_{18}O_6S_2$.	Вычислено %:	C 40,26;	H 6,04;	S 21,44

Диэтиловый эфир дитиодивалериановой кислоты имеет т. кип. 178—183° (3,5 *мм*); n_D^{20} 1,4922; d_4^{20} 1,0865; найдено *MR* 85,92; вычислено *MR* 86,01

	Найдено %:	S 20,24; 19,85
$C_{14}H_{26}O_4S_2$.	Вычислено %:	S 19,87

Ди-н.бутиловый эфир дитиодивалериановой кислоты имеет т. кип. 210—

213° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4828; d_4^{20} 1,0294; найдено *MR* 104,83; вычислено *MR* 104,54

Найдено %: S 17,22; 17,08
$C_{18}H_{34}O_4S_2$. Вычислено %: S 16,93

Ди-2-этилгексиловый эфир дитиодивалериановой кислоты имеет т. кип. 218—223° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4778; d_4^{20} 0,9799; найдено *MR* 141,49; вычислено *MR* 141,48

Найдено %: S 13,76; 13,76
$C_{26}H_{50}O_4S_2$. Вычислено %: S 13,06

δ-Меркаптовалериановая кислота $HS(CH_2)_4CO_2H$. К 16,2 *г* δ,δ′-дитиодивалериановой кислоты в 400 *мл* воды прибавлены 24 *г* цинка и разбавленная серная кислота. Смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 20 *ч* при периодическом добавлении серной кислоты и затем экстрагировалась эфиром. Эфирный слой промыт водой, высушен сернокислым натрием и перегнан в вакууме. Вес δ-меркаптовалериановой кислоты 12,5 *г* (77%); т. кип. 111—112° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4880; d_4^{20} 1,1173; найдено *MR* 34,55; вычислено *MR* 34,54. По литературным данным [5] т. кип. 110—112° (0,8 *мм*); n_D^{20} 1,4882; d_4^{20} 1,1195

Найдено %:	C 44,83; 44,73;	H 7,52; 7,60;	S 23,90; 23,84
$C_5H_{10}O_2S$. Вычислено %:	C 44,78;	H 7,46;	S 23,88

7,5 *г* δ-меркаптовалериановой кислоты по каплям были добавлены к 100 *мл* 30%-ной HNO_3, нагретой на водяной бане. Затем раствор кипятился в течение 30 *мин* и оставлен при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтрован, промыт водой и перекристаллизован из воды; т. пл. 117—118°. Проба смешанного плавления не дает депрессии с продуктом окисления дитиодивалериановой кислоты

Найдено %:	C 40,39; 40,32;	H 6,08; 6,02
$C_{10}H_{18}O_6S_2$. Вычислено %:	C 40,26;	H 6,04

Кислый фильтрат не исследовался.

Этиловый эфир δ-меркаптовалериановой кислоты $HS(CH_2)_4CO_2C_2H_5$. К 300 *мл* абсолютного спирта прибавлены 9,2 *г* натрия, и в раствор пропущен сухой сероводород до насыщения. Затем добавлены 66 *г* этилового эфира δ-хлорвалериановой кислоты, и смесь кипятилась при перемешивании в течение 2 *ч*. Спирт отогнан, к остатку прибавлена вода и слои разделены. Масляный слой промыт водой, высушен сернокислым натрием и перегнан в вакууме

Фр. I, т. кип. 73—74° (3 *мм*); 26,6 *г*
Фр. II, т. кип. 164—167 (1,5 *мм*); 10,5 *г*

Нижекипящая фракция является этиловым эфиром δ-меркаптовалериановой кислоты с n_D^{20} 1,4618; d_4^{20} 1,0018; найдено *MR* 43,72; вычислено *MR* 43,99; выход 41% от теорет.

Найдено %:	C 51,76; 51,77;	H 8,75; 8,69;	S 19,71; 19,68
$C_7H_{14}O_2S$. Вычислено %:	C 51,85;	H 8,64;	S 19,75

Более высококипящая фракция представляет собой диэтиловый эфир δ,δ′-тиодивалериановой кислоты; т. кип. 164—167° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4705; d_4^{20} 1,0380; найдено *MR* 78,02; вычислено *MR* 78,16. Тот же эфир, полученный этерификацией δ,δ′-тиодивалериановой кислоты [6], имел т. кип. 169—170° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4665; d_4^{20} 1,0315.

1,1,1-Трихлор-5-меркаптопентан $HS(CH_2)_4CCl_3$. К гидросульфиду натрия, полученному из 5 *г* натрия в 200 *мл* абсолютного спирта и серо-

водорода, прибавлены 42 *г* 1,1,1,5-тетрахлорпентана и раствор нагрет 2 *ч* при 60—70°. Получено 21 *г* (51%) 1,1,1-трихлор-5-меркаптопентана с т. кип. 77—78° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5122; d_4^{20} 1,3050; найдено *MR* 47,73; вычислено *MR* 47,68

	Найдено %:	C 29,07; 29,12;	H 4,12; 4,28;	Cl 51,53; 51,25
$C_5H_9Cl_3S$.	Вычислено %:	C 28,92;	H 4,33;	Cl 51,32

Получено также 5 *г* бис-(5,5,5-трихлорамил) сульфида с т. кип. 182—183° (3 *мм*), который при внесении затравки полностью закристаллизовался (ср. с [1]).

1,1-Дихлор-5-меркаптопентен-1 $HS(CH_2)_3CH = CCl_2$. Из 30 *г* 1,1,5-трихлорпентена-1 и гидросульфида натрия в спиртовом растворе, как описано выше, получено 9 *г* 1,1-дихлор-5-меркаптопентена-1 (30%); т. кип. 63—64° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5238; d_4^{20} 1,2460; найдено *MR* 41,98; вычислено *MR* 42,36

	Найдено %:	C 35,37; 35,53;	H 4,74; 4,82;	Cl 41,32; 41,81
$C_5H_8Cl_2S$.	Вычислено %:	C 35,08;	H 4,68;	Cl 41,52

1,1,1-Трихлор-7-меркаптогептан $HS(CH_2)_6CCl_3$. Из 47 *г* 1,1,1,7-тетрахлоргептана и гидросульфида натрия в спиртовом растворе получено 28 *г* (60%) 1,1,1-трихлор-7-меркаптогептана и 11,6 *г* более высококипящего вещества, состоящего в основном из бис-(7,7,7-трихлоргептил) сульфида. 1,1,1-Трихлор-7-меркаптогептан кипит при 98° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5052; d_4^{20} 1,2240; найдено *MR* 56,94; вычислено *MR* 57,08

	Найдено %:	C 35,66; 35,90;	H 5,47; 5,59
$C_7H_{12}Cl_3S$.	Вычислено %:	C 35,67;	H 5,52;

1,1,1-Трихлор-9-меркаптононан $HS(CH_2)_8CCl_3$. Из 52 *г* 1,1,1,9-тетрахлорнонана и гидросульфида натрия, полученного из 5 *г* натрия в 200 *мл* абсолютного спирта и сероводорода, получено 21 *г* (41%) 1,1,1,-трихлор-9-меркаптононана с т. кип. 139—142° (3,5 *мм*); n_D^{20} 1,4990; d_4^{20} 1,1632; найдено *MR* 66,51; вычислено *MR* 66,17

	Найдено %:	C 41,62; 41,61;	H 6,62; 6,64;	Cl 39,63; 39,90
$C_9H_{17}Cl_3S$.	Вычислено %:	C 40,99;	H 6,45;	Cl 40,42

Высококипящую фракцию (17,5 *г*), представляющую, по-видимому, соответствующий сульфид, перегнать в вакууме без разложения не удалось.

5-Карбоэтоксиамилсульфонат натрия $NaO_3S(CH_2)_4CO_2C_2H_5$. К раствору 60 *г* сернистокислого натрия ($Na_2SO_3 \cdot 7\ H_2O$) и 4 *г* йодистого натрия в 70 *мл* воды прибавлены 33 *г* этилового эфира δ-хлорвалериановой кислоты в 100 *мл* спирта, и реакционная смесь кипятилась при перемешивании в течение 30 *ч*. Растворитель отогнан и сухой остаток промыт спиртом, эфиром и экстрагирован большим количеством ацетона (~3 *л*). При охлаждении из ацетона выпали белые блестящие пластинки 5-карбоэтоксиамилсульфоната натрия (25,4 *г*). Из спиртовоэфирных промывных вод получено 11 *г* исходного этилового эфира δ-хлорвалериановой кислоты. Выход 51,6%, считая на исходный этиловый эфир δ-хлорвалериановой кислоты. Полученный 5-карбоэтоксиамилсульфонат натрия высушен над фосфорным ангидридом

	Найдено %:	C 34,87; 34,84;	H 5,75; 5,66;	S 13,30; 13,18
$C_7H_{13}O_5SNa \cdot 0,5\ H_2O$.	Вычислено %:	C 34,85;	H 5,80;	S 13,27

Вещество после сушки при 120° в течение 12 *ч* снова проанализировано.

	Найдено %:	C 35,72; 35,85;	H 5,62; 5,61
$C_7H_{13}O_5SNa$.	Вычислено %:	C 36,20;	H 5,60

5,5,5-Трихлорамилсульфонат натрия $NaO_3S(CH_2)_4CCl_3$. Смесь из 42 *г* 1,1,1,5-тетрахлорпентана в 80 *мл* спирта и 50 *г* сернистокислого натрия ($Na_2SO_3 \cdot 7\ H_2O$) и 5 *г* йодистого натрия в воде кипятилась в течение 24 *ч*. Взвесь пушистого осадка I отделена от нижнего кристаллического осад-

ка II. Оба осадка отфильтрованы и промыты ацетоном. Осадок I (14 *г*) плохо растворим в холодной воде, спирте, не растворим в ацетоне и представляет собой 5,5,5-трихлорамилсульфонат натрия. Водно-спиртовой фильтрат упарен в вакууме досуха. Остаток смешан с осадком II(20,5 *г*) и обработан холодной водой для удаления сернистокислого натрия. Нерастворившийся 5,5,5-трихлорамилсульфонат натрия отфильтрован и промыт ацетоном (15,4 *г*). Общий выход сырой соли 53%, считая на исходный 1,1,1,5-тетрахлорпентан. Полученная натриевая соль перекристаллизована из спирта и высушена над фосфорным ангидридом

Найдено %: C 19,87; 20,02; H 3,14; 3,16; Cl 35,98; 36,18.
$C_5H_8Cl_3O_3SNa \cdot H_2O$. Вычислено %: C 20,30; H 3,38; Cl 36,04

7,7,7-Трихлоргептилсульфонат натрия $NaSO_3(CH_2)_6CCl_3$. Реакционная смесь из 47 *г* 1,1,1,7-тетрахлоргептана в 80 *мл* спирта и 25 *г* сернистокислого натрия и 5 *г* йодистого натрия в воде кипятилась при перемешивании в течение 40 *ч*. Из водно-спиртового раствора, слитого с кристаллического осадка II, выпал осадок I, являющийся 7,7,7-трихлоргептилсульфонатом натрия. Оба осадка промыты ацетоном и эфиром. Вес I — 10,8 *г*. Осадок II (19,5 *г*) перекристаллизован из воды. Получено еще 5,2 *г* трихлоргептилсульфоната натрия. Из эфирно-ацетонового фильтрата получено 18 *г* исходного 1,1,1,7-тетрахлоргептана, выход 42,5%, считая на вступивший в реакцию 1,1,1,7-тетрахлоргептан. Полученная соль перекристаллизована из воды и высушена над фосфорным ангидридом

Найдено %: C 26,47; 26,60; H 4,12; 4,33; Cl 33,64; 33,52
$C_7H_{12}Cl_3SNa \cdot 0,5H_2O$. Вычислено %: C 26,70; H 4,10; Cl 33,86

9,9,9-Трихлорнонилсульфонат натрия $NaO_3S(CH_2)_8CCl_3$. Из 53 *г* 1,1,1,9-тетрахлорнонана в 150 *мл* спирта и 50 *г* сернистокислого натрия ($Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$) и 6 *г* йодистого натрия при кипячении в течение 40 *ч*, после обработки реакционной массы, как описано в предыдущем опыте, получено 12,9 *г* (56%, считая на вступивший в реакцию 1,1,1,9-тетрахлорнонан) 9,9,9-трихлорнонилсульфоната натрия. Полученная соль перекристаллизована из воды и высушена над фосфорным ангидридом

Найдено %: C 31,59; 31,64; H 5,06; 4,88; Cl 30,32; 30,35
$C_9H_{16}Cl_3O_3SNa \cdot 0,5H_2O$. Вычислено %: C 31,53; H 4,96; Cl 31,09

Выделено 35 *г* исходного 1,1,1,9-тетрахлорнонана.

ВЫВОДЫ

Исходя из α,α,α,ω,-тетрахлоралканов, трихлоралкенов строения $CCl_2{=}CH(CH_2)_nCl$ и ω-хлоракарбоновых кислот, получены дитио-, меркапто-, сульфосоединения и некоторые их производные строения: $[CCl_3(CH_2)_4]_2S_2$; $[CCl_2 = CH(CH_2)_3]_2S_2$; $[ROOC(CH_2)_4]_2S_2$ (где R = H, C_2H_5; n-C_4H_9; $C_4H_9{-}CH(C_2H_5){-}CH_2$); $CCl_3(CH_2)_4SCl$; $CCl_3(CH_2)_nSH$ (где $n = 4,6,8$); $CCl_2 = CH(CH_2)_3SH$; $ROOC(CH_2)_4SH$ (где R = H, C_2H_5); $CCl_3(CH_2)_nSO_3Na$ (где $n = 4,6,8$); $C_2H_5OOC(CH_2)_4SO_3Na$.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
17. XI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин и Р. Г. Петрова, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 253.
2. A. Tartter, Герм. пат. 803356 (1951); C. A. 45, 8033 (1951); Япон. пат. 5624 (1954).
3. T. Richter, E. Fuller, Ам. пат. 2649416 (1953); C.A. **47**, 11720 (1953); W. Schulze, G. Short, W. Crouch, Ind. Eng. Chem. **42**, No 5, 916 (1950).
4. J. Kirby, W. Sharkey, Ам. пат. 2477338 (1949); C. A. **43**, 8195 (1949).
5. E. Schjanberg, Ber. **74B**, 1751 (1941).
6. А. Н. Несмеянов и др. Труды Всесоюзного совещания по комплексной переработке нефтяных газов, АН, 1957 г., 320.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 3

И. Л. КНУНЯНЦ, Р. Н. СТЕРЛИН, Л. Н. ПИНКИНА и Б. Л. ДЯТКИН

РЕАКЦИИ ФТОРОЛЕФИНОВ

СООБЩЕНИЕ 7. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ХЛОРАНГИДРИДОВ КИСЛОТ К ФТОРИСТОМУ ВИНИЛИДЕНУ И ТРИФТОРЭТИЛЕНУ

Присоединение галоидангидридов карбоновых кислот к олефинам, открытое Кондаковым [1,2] и разработанное впоследствии другими исследователями [3—7], в настоящее время является препаративным методом получения β-галоидокетонов

$$\mathrm{R\underset{\overset{\|}{O}}{C}Cl} + \mathrm{>C{=}C<} \xrightarrow{AlCl_3} \mathrm{R\underset{\overset{\|}{O}}{C}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Cl}$$

Реакцию обычно проводят, прибавляя олефин при перемешивании и охлаждении к раствору комплекса галоидангидрида с $AlCl_3$ в таких растворителях, как CH_2Cl_2, $ClCH_2CH_2Cl$, $CHCl_3$, $C_6H_5NO_2$, или в избытке галоидангидрида.

Хлорзамещенные олефины также способны вступать в эту реакцию. Например, при взаимодействии хлорацетилхлорида с 1,2-дихлорэтиленом и трихлорацетилхлорида с трихлорэтиленом [3] образуются соответствующие насыщенные полихлоркетоны. С другой стороны, кетоны, образующиеся присоединением хлористого ацетила к хлористому винилу [3] и хлористому винилидену [8], настолько неустойчивы, что удается выделить лишь соответствующие ненасыщенные кетоны. Нами показано, что такие фторолефины, как фтористый винилиден и трифторэтилен, в присутствии безводного $AlCl_3$ способны присоединять хлорангидриды карбоновых кислот, давая соответствующие фторзамещенные кетоны.

Фтористый винилиден присоединяет хлорангидриды уксусной, пропионовой и н.масляной кислот очень легко, при температуре —5 — —10° в присутствии эквивалентных количеств $AlCl_3$ в абсолютном хлороформе, причем алкил-2-хлор-2,2-дифторэтилкетоны образуются с выходами соответственно 44, 48 и 33%

$$\mathrm{R\underset{\overset{\|}{O}}{C}Cl} + CH_2{=}CF_2 \xrightarrow[CHCl_3]{AlCl_3} \mathrm{R\underset{\overset{\|}{O}}{C}\,CH_2CF_2Cl}$$

$$R = CH_3;\ C_2H_5;\ n\text{-}C_3H_7.$$

Одновременно образуются вещества, соответствующие продуктам частичного или полного замещения фтора на хлор, и продукты дальнейших конденсаций. Полученные алкил-2-хлор-2,2-дифторэтилкетоны представляют собой бесцветные легко подвижные жидкости с резким запахом, обладают лакриматорным действием, могут сохраняться в холодильнике

значительное время, однако при хранении самопроизвольно выделяют хлористый водород.

Взаимодействие трифторэтилена с хлористым ацетилом было осуществлено путем кратковременного встряхивания смеси олефина, эквимолекулярного количества $AlCl_3$ и избытка хлористого ацетила в автоклаве при комнатной температуре, причем был получен метил-2-хлор-1,2,2-трифторэтилкетон с выходом 34%

$$CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}Cl + CHF_2=CF_2 \xrightarrow{AlCl_3} CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}\,CHFCF_2Cl$$

Этот кетон является бесцветной жидкостью приятного запаха; он более устойчив и самопроизвольно хлористого водорода не выделяет.

Направление присоединения галоидангидридов к фторолефинам постулировано нами на основании полярности исходных веществ. Действительно, атомы углерода, связанные с двумя атомами фтора, заряжены положительно по сравнению с углеродом, не содержащим или содержащим лишь один атом фтора, что является следствием сильной поляризации связи C—F. Подтверждением этого порядка присоединения является склонность полученных кетонов к отщеплению хлористого водорода. Так, при обработке метил-1,2,2-трифтор-2-хлорэтилкетона триэтиламином в среде диметилового эфира при комнатной температуре или даже при —80° был с количественным выходом получен хлоргидрат триэтиламина и выделено вещество, которое вследствие его нестойкости полностью очистить не удалось. Однако по результатам анализа можно заключить, что оно, вероятно, представляет собой гидратную форму не известного ранее метилтрифторвинилкетона. 2,4-Динитрофенилгидразон этого вещества также соответствовал гидрату, что в общем не является неожиданным, так как склонность фторированных кетонов к образованию устойчивых гидратов хорошо известна.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие фтористого винилидена с хлорангидридами кислот. В колбу, снабженную мешалкой, газовводной и газоотводной трубками и термометром, помещали 26,7 *г* (0,2 *мол*) безводного хлористого алюминия, 75 *мл* сухого хлороформа и прибавляли 0,2 *мол* хлорангидрида. После растворения хлористого алюминия и охлаждения смеси до комнатной температуры, при интенсивном перемешивании, начинали пропускание сухого фтористого винилидена. Когда температура начинала расти, колбу охлаждали и дальнейшее пропускание газа проводили при температуре от — 10 до —5° до тех пор, пока не прекратится поглощение. Затем реакционную смесь разлагали при размешивании льдом и соляной кислотой (50 *мл*), отделяли органический слой, а водный — экстрагировали эфиром. Экстракт соединяли с отделенным ранее слоем и сушили над сульфатом магния. Растворитель отгоняли (под уменьшенным давлением), остаток перегоняли в вакууме. Таким путем получали следующие фторзамещенные кетоны:

Метил-2,2-дифтор-2-хлорэтилкетон получали присоединением CH_3COCl к $CH_2=CF_2$, выход 44,5%; т. кип. 40—41° (25 *мм*); n_D^{20} 1,3860; d_4^{20} 1,2842; найдено *MR* 25,97; вычислено для $C_4H_5OF_2Cl$ *MR* 25,83.

Найдено %:	C 33,58; 33,61;	H 3,54; 3,50;	F 26,77; 26,54;	Cl 25,20; 25,22
$C_4H_5OF_2Cl$. Вычислено %:	C 33,69;	H 3,53;	F 26,55;	Cl 24,90

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 114—115,5° (из спирта)

Найдено %:	N 16,88; 16,89
$C_{10}H_9O_4N_4F_2Cl$. Вычислено %:	N 17,35

Этил-2,2-дифтор-2-хлорэтилкетон получали присоединением C_2H_5COCl к $CH_2=CF_2$, выход 48%, т. кип. 56—57° (30 *мм*); n_D^{20} 1,3974; d_4^{20} 1,2357; найдено *MR* 30,58; вычислено для $C_5H_7OF_2Cl$ *MR* 30,45

Найдено %: C 37,89; 38,00; H 4,56; 4,48
$C_5H_7OF_2Cl$. Вычислено %: C 38,35; H 4,50;

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 95—98° (из спирта)

Найдено %: N 16,85; 16,75
$C_{11}H_{11}O_4N_4F_2Cl$. Вычислено %: N 16,63

н.Пропил-2,2-дифтор-2-хлорэтилкетон, присоединением n-C_3H_7COCl к $CH_2=CF_2$, выход 33%; т. кип. 64—65° (22 *мм*); n_D^{20} 1,4030; d_4^{20} 1,1927; найдено *MR* 35,00; вычислено для $C_6H_9O_2FCl$ *MR* 35,07

Найдено %: C 42,16; 42,21; H 5,24; 5,19
$C_6H_9OF_2Cl$. Вычислено %: C 42,24; H 5,32

Взаимодействие трифторэтилена с хлористым ацетилом. В две металлические пробирки емкостью 70 *мл* помещали по 13,3 *г* (0,1 *мол*) безводного хлористого алюминия, охлаждали до —30° и вносили по 31 *мл* хлористого ацетила. Затем пробирки охлаждали до —80°, добавляли по 12 *г* жидкого трифторэтилена, герметически закрывали и встряхивали в течение часа при комнатной температуре. После отделения непрореагировавшего трифторэтилена (3,8 *л*) из реакционной массы отгоняли хлористый ацетил (в вакууме при комнатной температуре), а остаток выливали в ледяную воду. Выделившееся красное масло сушили над сернокислым магнием и отгоняли все, что переходит до 103°, нагревая масляную баню до 140°. Отгон промывали насыщенным раствором бикарбоната натрия до щелочной реакции, затем — водой и сушили над сульфатом магния. В результате перегонки получено 13 *г* (34% на прореагировавший олефин) метил-2-хлор-1,2,2-трифторэтилкетона с т. кип. 99—100°; n_D^{20} 1,3638; d_4^{20} 1,3752; найдено *MR* 26,00; вычислено для $C_4H_4OF_3Cl$ *MR* 25,97

Найдено %: C 30,17; 30,09; H 2,72; 2,78; F 34,50; Cl 22,59
$C_4H_4OF_3Cl$. Вычислено %: C 29,91; H 2,49; F 35,50; Cl 22,16

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 101° (из смеси бензола и метанола)

Найдено %: N 16,40; 16,29
$C_{10}H_8O_4N_4F_3Cl$. Вычислено %: N 16,40

Из остатка после отгонки метил-2-хлор-1,2,2,-трифторэтилкетона перегонкой в вакууме выделено 15 *г* вещества с т. кип. 92° (5 *мм*) и n_D^{20} 1,4600. При стоянии кристаллизуется; т. пл. 32°. Вещество обладает кислой реакцией. Анализ и молекулярный вес соответствуют формуле $C_7H_{10}O_4FCl_3$. Далее вещество исследовано не было.

Дегидрохлорирование метил-2-хлор-1,2,2-трифторэтилкетона. В две стеклянные ампулы емкостью 100 *мл* помещали по 7,5 *г* метил-2-хлор-1,2,2-трифторэтилкетона, охлаждали до —40°, конденсировали по 60 *мл* диметилового эфира и постепенно добавляли по 6,5 *мл* предварительно охлажденного триэтиламина. Ампулы запаивали и оставляли на 3 *ч* при комнатной температуре. Затем осадок хлоргидрата амина отфильтровывали и промывали диметиловым эфиром. От объединенного фильтрата отгоняли растворитель на колонке Подбильняка, а остаток перегоняли в вакууме при комнатной температуре в охлаждаемый до —70° приемник. Дистиллат вторично перегоняли при атмосферном давлении. Получено 2,25 *г* (21%) предполагаемого гидрата метилперфторвинилкетона в виде бесцветной,

чрезвычайно летучей жидкости специфического запаха. Вещество при перегонке подвергается осмолению; т. кип. 70—72°; n_D^{20} 1,3180; d_4^{20} 1,2972.

Найдено %: C 33,94; 33,89; H 4,40; 4,10
$C_4H_3OF_3 \cdot H_2O$. Вычислено %: C 33,80; H 3,52

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 110—110,5° (из смеси метанола и бензола)

Найдено %: N 17,40; 17,54
$C_{10}H_7O_4N_4F_3 \cdot H_2O$. Вычислено %: N 17,38

ВЫВОДЫ

1. На примерах фтористого винилидена и трифторэтилена показана принципиальная возможность присоединения хлорангидридов кислот к фторолефинам.

2. Получены метил-2-хлор-2,2-дифторэтилкетон, этил-2-хлор-2,2-дифторэтилкетон, пропил-2-хлор-2,2-дифторэтилкетон и метил-2-хлор-1,2,2-трифторэтилкетон.

Поступило
3. XI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кондаков, Bull. (3) 7, 576 (1892).
2. И. Л. Кондаков, ЖРФХО, 1, 5 (1894).
3. J. R. Catch, D. F. Elliott, D. H. Hey, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc. 1948, 278.
4. E. M. McMahon и др., J. Am. Chem. Soc. 70, 2971 (1948).
5. F. D. Gunston, R. M Heggie, J. Chem. Soc. 1952, 1437.
6. F. Sondheimer, R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc. 75, 5438 (1953).
7. G. Baddeley, H. T. Taylor, W. Pickles, J. Chem. Soc. 1953, 124.
8. O. Wichterle, J. Vogel, Chem. Listy 48, N 8, 1225 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 3

М. Ю. ЛУКИНА, С. В. ЗОТОВА и Б. А. КАЗАНСКИЙ

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 1,1,2-ТРИМЕТИЛЦИКЛОПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИРОВАННОГО И ПЛАТИНИРОВАННОГО УГЛЯ

Циклопропан и его гомологи в присутствии некоторых катализаторов — окиси алюминия, силикагеля и платиновой черни — способны претерпевать изомеризацию в олефины. Так, Ипатьев и Гун [1] показали, что циклопропан при небольших объемных скоростях пропускания над окисью алюминия при температуре 370—385° на 20% переходит в пропилен. При пропускании его с той же объемной скоростью через пустую трубку, нагретую до указанной выше температуры, образуется всего 1—2% пропилена.

Как показали те же авторы [1], гемдиметилциклопропан склонен к изомеризации в значительно большей степени, чем циклопропан: при 340° в присутствии окиси алюминия он нацело переходит в триметилэтилен

$$(CH_3)_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix} \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH{-}CH_3$$

Изомеризация этилциклопропана в присутствии асбеста, опудренного окисью алюминия, при температуре 300—310° была изучена Розановым [2]. По мнению автора, она течет по следующей схеме:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH\!<\!\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix} \longrightarrow CH_3CH_2CH{=}CHCH_3$$

Петров [3] изучал изомерные превращения 1,1,2-триметилциклопропана и нашел, что в присутствии окиси алюминия изомеризация проходит полностью при 200° по схеме:

$$(CH_3)_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2\\|\\CH{-}CH_3\end{matrix} \longrightarrow \begin{cases} CH_3{-}CH(CH_3){-}C(CH_3){=}CH_2 \\ CH_3{-}C(CH_3){=}C(CH_3){-}CH_3 \end{cases}$$

Изомеризующее действие силикагеля на трехчленный цикл Δ^3-карена наблюдали Арбузов и Исаева [4]. Подвергая 1,1,2-триметилциклопропан контакту с силикагелем, Борд с сотрудниками [5] констатировали изменение показателя преломления углеводорода, которое приписали возможной изомеризации в олефины. Казанский с сотрудниками [6] изучили подобную изомеризацию на примере этилциклопропана и нашли, что в условиях адсорбционного хроматографического анализа этот углеводород под влиянием силикагеля на 32% изомеризовался в олефины по схеме:

$$CH_3-CH_2-CH\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix} \longrightarrow \begin{cases} CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3 & 3\% \\ CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3 \text{ цис} & 12\% \\ CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3 \text{ транс} & 17\% \end{cases}$$

Изомеризующее действие платины на трехчленный цикл было впервые замечено Танатаром [7]. Он установил, что при пятимесячном стоянии с платиновой чернью в запаянных трубках циклопропан на 20—30% переходит в пропилен. Ипатьев и Гун [1] нашли, что при пропускании циклопропана с малыми объемными скоростями над платиновой чернью при 200° образуется всего 4—5% пропилена. С повышением температуры до 315° количество пропилена возрастало до 29%. Этим данным не соответствует описанное Петровым [3] поведение 1,1,2-триметилциклопропана, который не изомеризовался при пропускании над платиной при 300°.

Изучая гидрогенолиз алкилциклопропанов в присутствии платиновых и палладиевых катализаторов, мы сочли интересным исследовать изомеризующее действие этих катализаторов на трехчленный углеродный цикл, тем более, что приведенные выше литературные данные не лишены противоречий. Объектом настоящего исследования был 1,1,2-триметилциклопропан; катализаторами служили платинированный и палладированный уголь в отсутствие водорода. Проведенное таким образом исследование показало, что как палладированный, так и платинированный уголь при температуре выше 200° вызывают заметную изомеризацию 1,1,2-триметилциклопопана в олефины. Изомеризация идет активнее с повышением температуры до 250°, и глубина ее остается постоянной при дальнейшем повышении температуры до 280°; опыты по накоплению катализата проводились при температуре 220°. Анализ катализата показал, что изомеризация в присутствии обоих катализаторов проходит приблизительно на 60%, причем разрывается главным образом связь между наиболее и наименее гидрогенизированными углеродными атомами кольца, что согласуется с литературными данными [2—4, 6] по изомеризации алкилциклопропанов в присутствии других катализаторов. Однако большое количество катализата, полученного в опыте с палладированным углем, и применение высокоэффективной перегонной колонки позволило нам обнаружить и другое направление разрыва за счет связи, прилегающей к четвертичному углеродному атому. Связь между двумя наиболее гидрогенизированными углеродными атомами — та связь, которая разрывается при гидрогенолизе алкилциклопропанов [8], остается при изомеризации незатронутой. Таким образом, реакция изомеризации идет по следующей схеме:

$$\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH-CH_3\end{matrix} \xrightarrow[220^\circ]{Pt/C\ ;\ Pd/C} \{\text{олефины}\} \xrightarrow[H_2;\ 20^\circ]{Pt/C\ ;\ Pd/C} \begin{cases} CH_3-\underset{CH_3}{CH}-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-CH_3 & \sim 50\% \\ CH_3-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-CH_2-CH_3 & \sim 10\% \end{cases}$$

Было подтверждено также, что в отсутствие катализатора изомеризация не имеет места: при пропускании 1,1,2-триметилциклопропана при 220° через трубку, набитую кварцем, углеводород оставался неизменным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,1,2-Триметилциклопропан имел следующие константы: т. кип. 52,5° (760 *мм*), n_D^{20} 1,3862; d_4^{20} 0,6947.

Методика проведения опытов. Опыты проводились в проточной системе, как это неоднократно нами было описано [8]. Катализатор восста-

навливался в токе водорода при 300°, после чего температура снижалась до намеченной, подача водорода прекращалась, и водород, адсорбированный катализатором, вытеснялся с его поверхности определенной порцией 1,1,2-триметилциклопропана, которая затем отбрасывалась. После

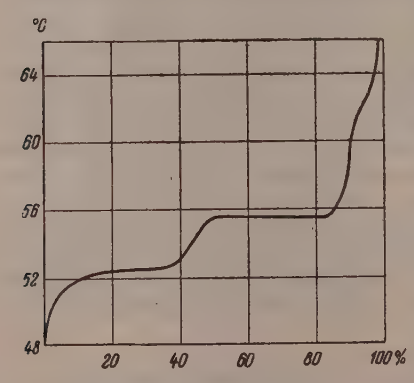
Таблица 1

Углеводород	Т. кип. в °С при 760 *мм*	n_D^{20}	d_4^{20}
1, 1,2-Триметилциклопропан [5]	52,55	1,3864	0,6947
2-Метилпентан [9]	60,271	1,37145	0,65315
2,2-Диметилбутан [9]	49,741	1,36876	0,64916
2,3-Диметилбутан [9]	57,988	1,37495	0,66164

этого над катализатором в слабом токе азота с объемной скоростью 0,2 пропускался 1,1,2-триметилциклопропан. Собранный катализат гидрировался на холоду и разгонялся на фракции *. Константы углеводородов, которые могут присутствовать в полученной смеси, приведены в табл. 1.

1. Изомеризация 1,1,2-триметилциклопропана в присутствии палладированного угля

В каталитическую трубку помещалось 50 *мл* 20%-ного палладированного угля, приготовленного по методике Зелинского [10]**, и через него пропускался 1,1,2-триметилциклопропан. Катализат имел n_D^{20} 1,3940 и бромное число 121, что соответствует 63% содержания непредельных углеводородов. После гидрирования в утке при комнатной температуре в присутствии палладированного угля 78,0 *г* смеси разгонялось на колонке эффективностью в 100 теоретических тарелок. Результаты разгонки представлены в табл. 2 и на фигуре.



Из сравнения табл. 2 с табл. 1 можно заключить, что фракция VII представляет собой 2,3-диметилбутан, фракция IX (и отчасти фракция X)— 2-метилпентан. Фракции II—IV являются не вошедшим в реакцию 1,1,2-триметилциклопропаном. Фракции V, VI и VIII — переходные. Фракция I содержит 1,1,2-триметилциклопропан и, вероятно, незначительные количества 2,2-диметилбутана, который мог образоваться вследствие гидрогенолиза 1,1,2-триметилциклопропана растворенным в палладии водородом. Таким образом, судя по данным разгонки, изомеризация прошла приблизительно на 55%. Из этого количества примерно 45% 2,3-диметилбутана и ~10% 2-метилпентана.

* Попытка разогнать на индивидуальные вещества непредельные катализаты не увенчалась успехом.

** Катализатор имеет следующую характеристику: при пропускании через него при 300° и объемной скорости 0,2 циклогексана с n_D^{20} 1,4260 получается катализат, имеющий n_D^{20} 1,4435.

Таблица 2

Фракции	Количество в г	Т. кип. в °C при 760 мм	n_D^{20}	d_4^{20}
I	8,9	48,6—52,0	1,3800	0,6790
II	8,7	52,0—52,4	1,3857	0,6943
III	8,5	52,4—52,5	1,3862	0,6944
IV	3,2	52,5—52,9	1,3861	0,6946
V	7,7	52,9—57,3	1,3810	—
VI	3,2	57,3—57,6	1,3760	—
VII	25,4	57,6—57,7	1,3750	0,6612
VIII	4,6	57,7—59,8	1,3730	0,6565
IX	1,4	59,8—61,0	1,3717	0,6537*
X	5,3	61,0—86,4	1,3730	0,6548

Загружено 78,0 г, перегнано 76,9 г, потери 1,1 г

* Прибавлено 22 мл н. октана.

2. Изомеризация 1,1,2-триметилциклопропана в присутствии платинированного угля

Определение температурного режима реакции. В каталитическую трубку помещалось 10 мл (3,05 г) 20%-ного платинированного угля, приготовленного по методу Зелинского [10]*, и через него при разных температурах пропускался 1,1,2-триметилциклопропан. Результаты опытов сведены в табл. 3.

Таблица 3

№ опыта	Температура в °C	Объемная скорость в $ч^{-1}$	n_D^{20}	Реакция с бромной водой
1	200	0,2	1,3868	Не обесцвечивается
2	220	0,2	1,3922	Медленно обесцвечивается
3	250	0,2	1,3972	Мгновенно обесцвечивается
4	280	0,2	1,3970	То же

На основании данных табл. 3 можно заключить, что при 200° изомеризация, если и имеет место, то лишь в малой степени, до 250° количество непредельных в катализате значительно увеличивается, после чего остается неизменным при дальнейшем повышении температуры до 280°.

Изомеризация. В каталитическую трубку помещалось 20 мл платинированного угля и через него пропускалось 39 мл (27,3 г) 1,1,2-триметилциклопропана. Полученный катализат (34 мл) восстанавливался водородом в утке (спиртовой раствор) при комнатной температуре в присутствии 0,5 г платинированного угля. Смесь углеводородов отгонялась с водяным паром, отделялась, сушилась и разгонялась на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Результаты разгонки представлены в табл. 4.

Сравнение данных табл. 4 с константами углеводородов, приведенными в табл. 1, позволяет сделать заключение, что фракция I представляет собой смесь 1,1,2-триметилциклопропана с 2,3-диметилбутаном, а фракции

* Характеристика катализатора дана в наших прежних работах [8].

II и III — 2,3-диметилбутан. Фракция IV, по-видимому, представляет собой переходную фракцию от 2,3-диметилбутана к 2-метилпентану, который находится в остатке. Небольшое количество катализата и сравнительно мало эффективная колонка не дали возможности выделить углеводороды в чистом виде. Состав катализата приблизительно тот же, что и в опыте с палладированным углем, с той разницей, что здесь фракция I, по-видимому, не содержит примеси 2,2-диметилбутана.

Таблица 4

Фракции	Количество в г	Т. кип. в °C при 760 мм	n_D^{20}	d_4^{20}
I	6,0	53,3—58,1	1,3790	0,6751
II	2,0	58,1—58,2	1,3749	0,6609
III	3,3	58,2—58,4	1,3748	0,6609
IV	2,7	58,4—58,7	1,3740	—

Загружено 17,4 *г* (28 *мл*), перегнано 14,0 *г*, остаток 2,6 *г*, потери 0,6 *г*

Опыты в отсутствие катализатора. Мелкораздробленное кварцевое стекло кипятилось с царской водкой, промывалось дистиллированной водой, сушилось и 10 *мл* его помещалось в каталитическую трубку. Трубка нагревалась до 300°, после чего температура снижалась до 220°, и через кварц пропускалось в слабом токе азота 5 *мл* 1,1,2-триметилциклопропана с объемной скоростью 0,2 $ч^{-1}$. Катализат имел n_D^{20} 1,3862; d_4^{20} 0,6948, т. е. не отличался от исходного 1,1,2-триметилциклопропана; проба на бромную воду отрицательна.

ВЫВОДЫ

1. Найдено, что в присутствии платинированного и палладированного угля при объемной скорости пропускания 0,2 $ч^{-1}$ и температуре 220° 1,1,2-триметилциклопропан примерно на 60% изомеризуется в смесь олефинов.

2. Показано, что в тех же условиях без катализатора углеводород остается неизменным.

3. Найдено, что при изомеризации направление разрыва связей цикла иное, чем при гидрогенолизе: разрываются связи, прилегающие к четвертичному углеродному атому, и главным образом связь между наиболее и наименее гидрогенизированными атомами цикла.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19. X. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Ипатьев и В. Гун, ЖРФХО 35, 603 (1903).
2. Н. А. Розанов, ЖРХО 48, 175 (1916).
3. А. А. Петров, ДАН 73, 1205 (1950).
4. Б. А. Арбузов и З. Г. Исаева, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 843.
5. R. G. Kelso, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc. 74, 287 (1952).
6. Б. А. Казанский, В. Т. Алексанян, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 1118.
7. S. Tanatar, Z. phys. Chem. 41, 735 (1902).
8. М. Ю. Лукина, В. А. Оводова и Б. А. Казанский, ДАН 97, 683 (1954); Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и В. А. Оводова, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 878.
9. F. D. Rossini и др., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, 1953, стр. 37.
10. Н. Д. Зелинский, Избранные труды, т. II, М.-Л., 1941, стр. 151.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 3

Х. М. МИНАЧЕВ, Н. И. ШУЙКИН и Л. М. ФЕОФАНОВА

ПРЕВРАЩЕНИЯ Н.ГЕПТАНА НА ОКИСНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА В ПРОТОЧНОЙ СИСТЕМЕ

В ряде наших предыдущих работ [1—7] были сообщены экспериментальные данные, полученные при изучении превращений шести- и пятичленных цикланов и н. алканов в контакте с окисно-металлическими катализаторами при повышенных температурах и давлениях водорода в проточной системе. Эти исследования, в основном направленные на выявление специфичности ряда металлов восьмой группы в зависимости от их химической природы и от химической природы носителей при проведении превращений углеводородов различных классов, позволили установить интересные закономерности в каталитических свойствах этих металлов.

Не останавливаясь подробно на результатах, полученных в этих работах, отметим, что в некоторых случаях на глубину и направление превращения углеводородов значительное влияние оказывала не только химическая природа металла, но и природа носителя. Так, при изучении превращений этилцилкопентана на Pt, Pd, Rh и Ru [1, 2], отложенных на Al_2O_3 и SiO_2, было установлено, что образование толуола из этого углеводорода в большей мере определялось химической природой носителя, нежели природой отложенного на нем металла. Если при контактировании этилциклопентана на Pt—Al_2O_3, Pd—Al_2O_3, Rh—Al_2O_3 и Ru—Al_2O_3 при 460° и 20 *атм* наблюдалось образование значительного количества толуола (40—45%), то в идентичных условиях в присутствии тех же металлов, отложенных на окиси кремния, реакция дегидроизомеризации (расширение пятичленного цикла с последующей дегидрогенизацией) проходила очень слабо. В полученных катализатах содержание толуола составляло всего лишь 5,8—8,1%, а на Ru — SiO_2 наблюдался лишь гидрогенолиз этилциклопентана в н.гептан.

В настоящей работе приводятся экспериментальные данные, полученные при изучении превращений н.гептана на Pt, Pd и Rh, отложенных на окиси алюминия. Результаты контактно-каталитических превращений этого углеводорода на Pt, Pd и Rh, отложенных на SiO_2, были приведены в одной из наших предыдущих работ [3]; в ней было показано, что в принятых условиях часть н. гептана претерпевала ароматизацию с образованием толуола, а часть — изомеризацию и гидрогенолиз в изоалканы состава C_5—C_7. Содержание последних, в зависимости от химической природы металла, составляло: на Pt—SiO_2 45%, на Pd—SiO_2 20% и на Rh—SiO_2 2,7%. По количеству образовавшихся ароматических углеводородов (толуола с примесью бензола и ксилолов) катализаторы располагались в следующий ряд: Pt>Pd>Rh.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов, их свойства, условия проведения опытов, аппаратура и методика исследования катализатов описаны нами в предыдущих работах [3, 4]. Опыты по превращению н. гептана на

$Rh—Al_2O_3$ и $Pd—Al_2O_3$ проводились при 450°, давлении водорода 20 *атм*, с объемной скоростью подачи исходного углеводорода 1,0—1,1 *ч*$^{-1}$; молярное отношение водорода к углеводороду составляло 5 : 1. В случае $Pt—Al_2O_3$ все опыты проводились при 400° с объемной скоростью подачи углеводорода 0,41—0,42 *ч*$^{-1}$; остальные условия были идентичны условиям опытов с палладиевым и родиевым катализаторами. Для проведения опытов в реактор было взято 50 *мл* катализатора. Над каждым катализатором было пропущено от 200 до 230 *г* н. гептана. После хроматографической адсорбции ароматических углеводородов нафтеново-парафиновые углеводороды подвергались четкой ректификации и оптическому анализу путем снятия спектров комбинационного рассеяния. Спектральный анализ проводился только в тех случаях, когда после определения анилиновых точек в отдельных фракциях предполагалось наличие нафтеновых углеводородов. В таблице приведены свойства полученных катализатов.

Таблица

Свойства катализатов н. гептана, полученных в контакте с Pt-, Rh- и Pd-глиноземными катализаторами

Состав катализатора	Температура опыта в °С	Свойства катализатов			Степень превращения в вес. % на катализат	Состав газа	
		n_D^{20}	d_4^{20}	содержание ароматических углеводородов в объемн. %		H_2	C_nH_{2n+2}
0,5% $Pt — Al_2O_3$	400	1,3914	0,6818	2,0	62,8	97,2	2,8
1% $Rh — Al_2O_3$	450	1,3938	0,6880	6,0	25,1	92,0	8,0
1% $Pd — Al_2O_3$	450	1,3920	0,6860	4,5	16,3	94,6	5,4

Данные таблицы свидетельствуют о том, что степень превращения н. гептана на $Pt—Al_2O_3$ при 400° и объемной скорости проведения 0,41 *ч*$^{-1}$ составляет более 60%. Сравнение свойств катализата н. гептана, полученного на $Rh—Al_2O_3$, с таковыми, полученными на $Pd—Al_2O_3$, показывает, что родиевый катализатор оказался более активным как по дегидроциклизации, так и по изомеризации н. гептана, нежели $Pd—Al_2O_3$. Отметим, что приблизительно такие же данные были получены недавно в работе Хеттингера и других [8] при дегидроциклизации н. гептана на $Pd—Al_2O_3$- и $Rh—Al_2O_3$-катализаторах.

Из всех катализатов, полученных на взятых для исследования катализаторах, до выделения из них ароматических углеводородов были удалены углеводороды, выкипающие до 40°. Так, из катализата, полученного на $Pt—Al_2O_3$, было выделено 1,8 *г* (0,9% на катализат) изопентана и 4,2 *г* (2,1% на катализат) н. пентана, а из катализата, полученного на $Rh—Al_2O_3$ — 6,6 *г* (~2,2%) изопентана и 4,9 *г* (~2%) н.пентана. Из катализата, полученного при контактировании н. гептана на $Pd—Al_2O_3$, была выделена фракция, выкипавшая в пределах 29—38°, в количестве лишь 1,4 *г* (0,7% на катализат). Ароматические углеводороды, выделенные адсорбцией на силикагеле из всех трех катализатов, по своим свойствам практически представляли чистый толуол,

Оставшаяся после удаления ароматических углеводородов часть катализата была подвергнута ректификации на колонке эффективностью в 33 теоретических тарелки, и полученные узкие фракции исследованы оптическим методом. Во фракциях, выделенных из катализата, полученного на $Pt—Al_2O_3$, кроме неизмененного н.гептана, были идентифицированы следующие углеводороды: 2-метилпентан, н. гексан, 2,2,3-триметилбутан, 2,2-диметилпентан, 3,3-диметилпентан, 2,4-диметилпентан, 2-метилгексан, 3-метилгексан и 3-этилпентан. Кроме того, при оптическом анализе фракции с т. кип. 65—75° были получены линии, которые указывали на присутствие метилциклопентана.

В катализатах, полученных на $Rh-Al_2O_3$ и $Pd-Al_2O_3$, были идентифицированы почти все те же углеводороды, что и в катализате, полученном на $Pt-Al_2O_3$, за исключением 2,2,3-триметилпентана и 3-этилпентана. Однако в этих катализатах были обнаружены в заметных количествах циклопентановые углеводороды. Так, во фракции с т. кип. 75—90°, выделенной из катализата, полученного на $Pd-Al_2O_3$, кроме 2,4-диметилпентана (~15%) и 2-метилгексана (~72%), был обнаружен 1,2-диметилциклопентан в количестве ~8%. Во фракции, выкипавшей в интервале 97—102,5°, кроме 88% н. гептана, содержалось ~12% этилциклопентана. Фракция с т. кип. 75—90°, выделенная из катализата, полученного на $Rh-Al_2O_3$, кроме 2,4-диметилпентана, 3-метилгексана и 2-метилгексана, содержала ~5% 1,2-диметилциклопентана.

Если сопоставить полученные в настоящей работе данные с таковыми нашей предыдущей работы [3], в которой изучались превращения н.гептана на Pt, Pd, Ru и Rh, отложенных на окиси кремния, то можно заметить существенную разницу. Так, на $Rh-Al_2O_3$ содержание предельных углеводородов в газе в восемь раз меньше (см. таблицу), чем это наблюдалось в аналогичных условиях на $Rh-SiO_2$. Кроме того, в предыдущей нашей работе нам удалось установить наличие пятичленных цикланов в катализатах н.гептана, тогда как в катализатах, полученных в данной работе, они присутствуют в заметных количествах. Наличие пятичленных цикланов в катализатах н. гептана показывает, что образование их имеет место не только под обыкновенным давлением при 310—315° на платинированном угле, как это было установлено Казанским и Либерманом с соавторами [9, 10], но и в значительно отличающихся условиях. Кроме того, как из этих наших данных, так и из ранее сообщенных [5—7], следует, что синтез пятичленных цикланов из н.алканов наблюдается не только на $Pt-Al_2O_3$ и Pt-алюмосиликате, но и на Rh- и Pd-катализаторах, отложенных на окиси алюминия и алюмосиликате.

В недавно опубликованной работе Хеттингера с соавторами [8] также наблюдалось образование пятичленных цикланов из н.гептана при проведении его на $Pt-Al_2O_3$ при 468 и 496° и давлениях водорода 7, 14, 24,5 и 35 *атм*. При этом авторы указывают, что в условиях их опытов содержание 1,2-диметилциклопентана в катализате н.гептана значительно больше, чем содержание этилциклопентана. На этом основании они приходят к выводу, что 1,2-диметилциклопентан образуется благодаря адсорбции н. гептана на катализаторе предпочтительно вторым и шестым атомами углерода. Как нам кажется, возможность образования этилциклопентана благодаря адсорбции н. гептана первым и пятым атомами углерода н. гептана, по-видимому, такая же, что и вторым и шестым атомами. Что же касается присутствия в катализате н. гептана в большем количестве 1,2-диметилциклопентана, чем этилциклопентана, то это, вероятно, может быть объяснено тем, что первоначально образовавшийся этилциклопентан в условиях опыта изомеризуется в соответствующий 1,2-диметилциклопентан, как это было показано нами [1, 2] при изучении превращений этилциклопентана на Pt, Pd и Rh, отложенных на Al_2O_3 и SiO_2.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы контактно-каталитические превращения н. гептана в присутствии Pt, Pd и Rh, отложенных на окиси алюминия, при повышенных температурах и давлении водорода в проточной системе.

2. Установлено, что в принятых условиях, наряду с образованием ароматических и изопарафиновых углеводородов, на всех катализаторах наблюдается также дегидроциклизация н. гептана с замыканием пятичленного цикла.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18. X. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Е. Д. Тулупова и Ю. П. Егоров, ДАН 95, 1211 (1954).
2. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Е. Д. Тулупова и Ю. П. Егоров, ДАН 99, 777 (1954).
3. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова и Т. П. Юдкина, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 1067.
4. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова, Т. П. Юдкина и А. Е. Агрономов, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 501.
5. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 352.
6. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 174.
7. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 1218.
8. W. P. Hettinger Jr, C. D. Keith, J. L. Gring, W. Teter, Ind. Eng. Chem. 47, 719 (1955).
9. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Т. Ф. Буланова, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, ДАН 95, 77 (1954).
10. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, ДАН 95, 281 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 3

Н. И. ШУЙКИН и И. Ф. БЕЛЬСКИЙ

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ГИДРОГЕНОЛИЗ ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В предыдущих работах [1—3] нами было проведено исследование гидрогенолиза некоторых α-алкил- и α-алкенилпроизводных фурана на скелетном никелевом катализаторе в проточной системе под обыкновенным давлением при различных температурах. При этом было установлено следующее: 1) фурановый цикл подвергается гидрогенолизу как по связям С—О, так и по двойным связям С=С; 2) основным направлением гидрогенолиза фуранового кольца является расщепление С—С-связи 1—5 и «сопряженный» разрыв связей 1—5 и 4—5, в результате чего образуются вторичные спирты и соответствующие им кетоны; 3) С—О-связь, смежная с боковым заместителем, подвергается гидрогенолизу в очень небольшой степени, а разрыва С=С-связи 2—3 и С—С-связи 3—4 во всех исследованных соединениях, кроме сильвана, практически не наблюдалось; 4) гидрогенолиз алкил- и алкенилпроизводных фурана протекает одинаково; 5) повышение температуры реакции приводит к уменьшению содержания в продуктах гидрогенолиза фуранового цикла спиртов и соответственно к увеличению содержания в них кетонов. С повышением температуры реакция гидрогенолиза становится преобладающей. При температурах не выше 135—140° возможно гладкое превращение гомологов фурана в их тетрагидропроизводные; при 175° степень гидрогенолиза фуранового цикла в исследованных соединениях достигает 75—90%.

Учитывая все эти результаты, мы провели гидрирование смесей некоторых α-алкил- и α-алкенилфуранов при 235°. Можно было ожидать, что при этой температуре произойдет полное расщепление фуранового цикла с образованием более однородных продуктов гидрогенолиза, а именно кетонов. Это предположение нашло экспериментальное подтверждение в настоящем исследовании. Кроме того, был получен новый, не лишенный практического и теоретического значения, результат. Оказалось, что С—С-связь 3—4 легко расщепляется при 235°, в то время как при более низкой температуре (175°) гидрогенолиз этой связи практически не имел места.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I Гидрирование смеси α-н.пропил- и α-пропенилфуранов

Синтез α-пропил- и α-пропенилфуранов был проведен по следующей схеме:

$$C_4H_3O{-}C{\overset{O}{\underset{H}{<}}} \xrightarrow{C_2H_5MgBr} C_4H_3O{-}\underset{OH}{CH}CH_2CH_3 \xrightarrow[350^\circ]{Al_2O_3} C_4H_3O{-}CH{=}CHCH_3 + C_4H_3O{-}CH_2CH_2CH_3$$

Этилфурилкарбинол был получен по реакции Гриньяра из фурфурола и бромистого этила с выходами 75—80% от теорет., считая на исходный фурфурол; он имел т. кип. 74—75° (10 *мм*); d_4^{20} 1,0492 и n_D^{20} 1,4886.

α-Пропил-и α-пропенилфураны получались дегидратацией этилфурилкарбинола (300 *г*) над окисью алюминия при 350°. Продукты дегидратации после обработки натрием при нагревании разгонялись на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок. Было выделено 40 *г* α-пропилфурана и ~160 *г* α-пропенилфурана.

α-Пропилфуран обладал следующими свойствами: т. кип. 114—115° (745 *мм*); d_4^{20} 0,8876 и n_D^{20} 1,4395; найдено *MR* 32,67; вычислено для $C_7H_{10}O$ *MR* 33,03. α-Пропенилфуран кипел при 132—133° (752 *мм*) и имел d_4^{20} 0,9457; n_D^{20} 1,5098. Найдено *MR* 34,02; вычислено для C_7H_8O *MR* 32,57.

Смесь α-пропил- и α-пропенилфурана (200 *г*), содержащая 20% первого и 80% второго компонента, гидрировалась при 235° в присутствии скелетного никелевого катализатора, приготовленного неполным выщелачиванием алюминия из сплава Ni—Al. Гидрирование проводилось со скоростью 0,06 $ч^{-1}$ в избытке водорода. Полученный катализат, количество которого после высушивания поташом составляло 160 *г*, разгонялся на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок. Узкие фракции, выделенные на основании кривой разгонки, идентифицировались определением их физических свойств и получением производных. Были выделены и идентифицированы следующие соединения (выход дан в вес. % от катализата):

I. Пентанон-2 (41%) имел т. кип. 100,4—101° (740 *мм*); d_4^{20} 0,8075; n_D^{20} 1,3911; найдено *MR* 25,34; вычислено для $C_5H_{10}O$ *MR* 25,30. Температура плавления семикарбазона 110,5°.

II. Гексанон-3 (16%) кипел при 122—123° (740 *мм*) и имел d_4^{20} 0,8195; n_D^{20} 1,4034; найдено *MR* 29,85; вычислено для $C_6H_{12}O$ *MR* 29,92. Температура плавления семикарбазона 109—110°.

III. Гептанон-4 (33%), т. кип. 142,2—143° (743 *мм*); d_4^{20} 0,8176; n_D^{20} 1,4085; найдено *MR* 34,49; вычислено для $C_7H_{14}O$ *MR* 34,53. Температура плавления семикарбазона 131,5—132°.

IV. Гептанол-1 (6%), т. кип. 175—176° (750 *мм*); d_4^{20} 0,8228; n_D^{20} 1,4252; найдено *MR* 36,12; вычислено для $C_7H_{16}O$ *MR* 36,05. Остаток после разгонки с температурой кипения выше 176° в количестве ~4% от веса катализата не исследовался.

Полученные результаты показывают, что при гидрировании смеси α-пропилфурана и α-пропенилфурана при 235° происходит полное расщепление цикла с образованием, в качестве почти единственных продуктов гидрогенолиза, кетонов. В согласии с принятой нами ранее схемой, образование кетонов в результате гидрогенолиза фуранового цикла можно представить следующим образом:

Фуран-2-$CH_2CH_2CH_3$ (I) —Разрыв связи 1–5→ $CH_3CH_2CH_2C(=O)CH_2CH_2CH_3$

Фуран-2-$CH_2CH_2CH_3$ —Разрыв связей 1–5 и 4–5→ $CH_3CH_2C(=O)CH_2CH_2CH_3$

Фуран-2-$CH_2CH_2CH_3$ —Разрыв связей 1–5 и 3–4→ $CH_3C(=O)CH_2CH_2CH_3$

Гептанол-1 мог получиться вследствие гидрогенолиза кольца по С—О-связи 1—2. Незначительная степень гидрогенолиза фуранового цикла по С—О-связи 1—2, а также отсутствие разрыва С—С-связи 2—3 показывают, что боковая группа действует стабилизующим образом на соседние связи.

II. Гидрирование смеси α-н.бутил- и α-бутенилфуранов

α-Бутил-и α-бутенилфураны были получены в результате следующих превращений:

$$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\text{C}{\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\lessdot}}} \xrightarrow{n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}} \text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow[350^\circ]{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$\longrightarrow \text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\text{CH}=\text{CH CH}_2\,\text{CH}_3 + \text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$$

н. Пропилфурилкарбинол, полученный по реакции Гриньяра из фурфурола и н.бромистого пропила, обладал следующими свойствами: т. кип. 84—85° (8 *мм*); d_4^{20} 1,0391 и n_D^{20} 1,4800. н. Пропилфурилкарбинол подвергался дегидратации над окисью алюминия при 350°. Из продуктов дегидратации (185 *г*) разгонкой на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок было выделено 30 *г* α-бутилфурана и 126 *г* α-бутенилфурана.

α-Бутилфуран обладал следующими свойствами: т. кип. 139,5—140,2° (750 *мм*); d_4^{20} 0,8877; n_D^{20} 1,4478; найдено *MR* 37,36; вычислено для $C_8H_{12}O$ *MR* 37,65.

α-Бутенилфуран кипел при 152—153° (750 *мм*) и имел d_4^{20} 0,9288; n_D^{20} 1,5058; найдено *MR* 39,06; вычислено для $C_8H_{10}O$ *MR* 37,18. Смесь, содержащая 30 *г* α-бутилфурана и 126 *г* α-бутенилфурана, гидрировалась при 235° на том же катализаторе, который использовался для гидрирования α-пропил- и α-пропенилфуранов. Вещество подавалось с объемной скоростью 0,06 $ч^{-1}$. Вес полученного катализата после высушивания поташом составлял 122 *г*. В результате разгонки катализата на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок были выделены и идентифицированы следующие соединения (выход дан в вес. % от катализата):

I. Гексанон-2 (42%); т. кип. 126,3—126,5° (755 *мм*); d_4^{20} 0,8116; n_D^{20} 1,4015; найдено *MR* 30,01; вычислено для $C_6H_{12}O$ *MR* 29,92. Температура плавления семикарбазона 123—124°.

II. Гептанон-3 (16%); т. кип. 146—146,2° (755 *мм*); d_4^{20} 0,8212; n_D^{20} 1,4112; найдено *MR* 34,53; вычислено для $C_8H_{14}O$ *MR* 34,53. Температура плавления семикарбазона 100—101°.

III. Октанон-4 (37%); т. кип. 166,3—166,5° (757 *мм*); d_4^{20} 0,8190; n_D^{20} 1,4135; найдено *MR* 39,07; вычислено для $C_8H_{16}O$ *MR* 39,15. Температура плавления семикарбазона 94—95°.

IV. Октанол-1 (3%); т. кип. 194—195,5° (750 *мм*); d_4^{20} 0,8264 и n_D^{20} 1,4302; найдено *MR* 40,72; для $C_8H_{18}O$ вычислено *MR* 40,67. Остаток с т. кип. выше 196° в количестве ~2% от веса катализата не исследовался.

Результаты гидрирования α-бутил- и α-бутенилфуранов при 235° показывают, что при этой температуре происходит полный гидрогенолиз фуранового кольца с образованием кетонов и незначительного количества октанола-1. Последний мог получиться в результате расщепления цикла по С—О-связи 1—2, смежной с боковой группой:

$$\text{(фуран, атомы 1–5)}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow[1-2]{\text{Разрыв связи}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$$

Гидрогенолиз кольца по С—О-связи 1—5 должен привести к образованию октанона-4

$$\text{(тетрагидрофурил)}-CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{1–5}]{\text{Разрыв связи}} CH_3CH_2CH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2CH_2CH_2CH_3$$

Как и в предыдущем случае, мы допускаем, что гексанон-2 и гептанон-3 могли получиться в результате «сопряженного» гидрогенолиза кольца по С—О- и С—С-связям:

$$\text{(тетрагидрофурил)}-CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{1–5 и 4–5}]{\text{Разрыв связей}} CH_3CH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2CH_2CH_2CH_3.$$

$$\text{(тетрагидрофурил)}-CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{1–5 и 3–4}]{\text{Разрыв связей}} CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2CH_2CH_2CH_3.$$

III. Гидрирование смеси α-н.амил- и α-пентенилфуранов

α-Амил- и α-пентенилфураны были получены в результате следующих реакций:

$$\text{(фурил)}-C\overset{O}{\underset{H}{\diagup\!\!\diagdown}} \xrightarrow{n\text{-}C_4H_9MgBr} \text{(фурил)}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[350^\circ]{Al_2O_3}$$

$$\longrightarrow \text{(фурил)}-CH=CHCH_2CH_2CH_3 + \text{(фурил)}-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3.$$

Условия синтеза и методы очистки продуктов были такими же, как и в предыдущих случаях. Из 320 *г* катализата, полученного в результате дегидратации бутилфурилкарбинола, разгонкой на колонке было выделено 54 *г* α-н.амилфурана и 210 *г* α-пентенилфурана.

α-н.Амилфуран обладал следующими свойствами: т. кип. 163,6—164° (745 *мм*); d_4^{20} 0,8835 и n_D^{20} 1,4512; найдено *MR* 42,13; вычислено для $C_9H_{14}O$ *MR* 42,27.

α-Пентенилфуран кипел при 60—60,5° (7 *мм*) и имел d_4^{20} 0,9176; n_D^{20} 1,5006; найдено *MR* 43,7; вычислено для $C_9H_{12}O$ *MR* 41,8.

Сначала нами было проведено гидрирование 60 *г* α-пентенилфурана при 235° в присутствии катализатора, который использовался в предыдущих опытах. Однако при разгонке полученного катализата на колонке было выделено ~40% α-н.амилфурана, что указывало на потерю катализатором активности в проведении реакции гидрогенолиза фуранового цикла, хотя его гидрирующая способность в отношении олефиновой связи в боковой цепи полностью сохранилась. По этой причине для гидрирования смеси α-амил- и α-пентенилфуранов была взята свежая порция катализатора. 160 *г* смеси α-амил- и α-пентенилфуранов, содержащей ~25% α-амилфурана, гидрировались при 235° с объемной скоростью 0,06 $ч^{-1}$ в избытке водорода. Полученный катализат содержал небольшое количество воды (не более 5% от веса катализата). После высушивания поташом его вес составлял 125 *г*. Разгонкой на колонке из катализата были выделены и иден-

тифицированы следующие соединения (выход дан в вес. % от катализата):

I. Гептанон-2 (45%), т. кип. 149,8—150° (750 *мм*); d_4^{20} 0,8148; n_D^{20} 1,4095; найдено *MR* 34,68; вычислено для $C_7H_{14}O$ *MR* 34,74. Температура плавления семикарбазона 119,5—120°.

II. Октанон-3 (14%); т. кип. 168—169° (740 *мм*); d_4^{20} 0,8243; n_D^{20} 1,4178; найдено *MR* 39,17; вычислено для $C_8H_{16}O$ *MR* 39,16. Температура плавления семикарбазона 92—93°.

III. Нонанон-4 (35%); т. кип. 186—187° (740 *мм*); d_4^{20} 0,8236; n_D^{20} 1,4205; найдено *MR* 43,75; вычислено для $C_9H_{18}O$ *MR* 43,77. Температура плавления семикарбазона 85—86°.

Высококипящая часть катализата с температурой кипения выше 187° разгонялась из колбочки с дефлегматором Вигрё; ее основная масса перегналась при 213—215° и имела d_4^{20} 0,8290; n_D^{20} 1,4330; найдено *MR* 45,22; вычислено для $C_9H_{20}O$ *MR* 45,29. Следовательно, эта часть катализата состояла в основном из нонанола-1.

Как и следовало ожидать, гидрогенолиз α-н. амил- и α-пентенилфуранов при 235° протекал в направлении разрыва С—О-связи 1—5 и «сопряженного» разрыва связей 1—5 и 3—4 и 1—5 и 4—5:

(α-амилфуран, атомы кольца 1 (O), 2, 3, 4, 5) $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ —Разрыв связи 1-5→ $CH_3CH_2CH_2C(=O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

(α-амилфуран) $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ —Разрыв связей 1-5 и 4-5→ $CH_3CH_2C(=O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

(α-амилфуран) $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ —Разрыв связей 1-5 и 3-4→ $CH_3C(=O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

Мы произвели хроматермографический анализ газа, полученного в результате гидрирования α-амил- и α-пентенилфуранов при 235°. Анализом газа в аппарате ВТИ было установлено, что он содержит 1,8% CO_2, 0,6% непредельных, водород и предельные углеводороды. Хроматермографическим анализом было определено относительное содержание в газе предельных углеводородов: метана (3%), этана (18%), пропана (8%) и бутана (71%) (за 100% принято общее количество предельных углеводородов). Нам кажется, что результаты хроматермографического анализа газа дают новое подтверждение принятого нами механизма образования продуктов гидрогенолиза фуранового цикла. Тот факт, что предельные углеводороды состояли главным образом из бутана, дает основание сделать предположение о том, что в результате первичного акта гидрогенолиза цикла образуются радикалы, рекомбинация и гидрогенизация которых может дать более сложные молекулы. Если это предположение правильно, то «сопряженный» гидрогенолиз связей 1—5 и 4—5, помимо соответствующего кетона (или спирта), должен дать радикал состава C_1, а «сопряженный» разрыв связей 1—5 и 3—4 — радикал состава C_2. Поскольку при 235° фурановый цикл расщеплялся преимущественно по связям 1—5 и 3—4, то концентрация радикалов C_2 на поверхности катализатора должна была быть наибольшей. Гидрирование этих радикалов или соединение их между собой должны были дать соответственно этан или бутан. Анализ показал, что образовавшийся в результате реакции газ действительно состоял главным образом из бутана и этана. Относи-

тельное содержание в газе этана и бутана показывает, что из двух реакций (гидрирование и рекомбинация), в которые может вступать радикал C_2, последняя занимает доминирующее положение.

Радикал C_1 может или гидрироваться в метан, или вступать в реакции рекомбинации с себе подобными, образуя этан, или с радикалами C_2, давая пропан. Рекомбинация радикалов C_1 и C_2 с образованием пропана должна быть более вероятной вследствие большей концентрации радикалов C_2 на поверхности катализатора.

* * *

Как было установлено нами ранее [1—3], гидрогенолиз сильвана при 200° и α-этил-, α-пропенил-, α-изобутил-, α-изобутенил- и α-пентенилфуранов при 175° протекал главным образом в направлении расщепления фуранового цикла по С—О-связи 1—5 и С—С-связи 4—5. Разрыва С—С-связи 3—4 при этой температуре практически не происходило. Степень гидрогенолиза фуранового цикла в этих соединениях (кроме α-этилфурана) составляла 75—90%. Результаты настоящего исследования показывают, что при гидрировании α-пропил-, α-бутил и α-амилфуранов при 235° происходит полное расщепление цикла в этих соединениях, в результате чего образуются кетоны и, в очень небольших количествах, первичные спирты. Из кетонов в наибольшем количестве образуются такие, в которых кетогруппа находится во втором и четвертом положениях (пентанон-2, гексанон-2, гептанон-2, а также гептанон-4, октанон-4 и нонанон-4). Таким образом, если гидрогенолиз фуранового цикла при 175° проходил главным образом в направлении разрыва С—О-связи 1—5 и «сопряженного» разрыва связей 1—5 и 4—5, то с повышением температуры гидрирования до 235° основным направлением гидрогенолиза кольца становится «сопряженный» разрыв связей 1—5 и 3—4 и разрыв С—О-связи 1—5. Этот результат показывает, что способность различных связей фуранового цикла подвергаться гидрогенолизу является функцией температуры. При более низкой температуре вместе с С—О-связью 1—5 разрывается с наибольшей легкостью С=С-связь 4—5, тогда как С—С-связь 3—4 остается практически незатронутой. При повышенной температуре, наоборот, гидрогенолизу легче подвергается С—С-связь 3—4, а С=С-связь 4—5 оказывается более стабильной.

Необходимо отметить следующий интересный факт: относительное содержание в продуктах гидрогенолиза исследованных соединений кетонов различного строения остается практически постоянным и не зависит для этих соединений от длины боковой цепи. При гидрировании α-пропил- , α-бутил- и α-амилфуранов образуется 41—45% кетонов с кетогруппой в положении 2,14—16% кетонов с кетогруппой в положении 3 и 33—37% кетонов с кетогруппой в положении 4. Таким образом, относительная прочность к гидрогенолизу С — О-связи 1—5, С=С-связи 4—5 и С — С-связи 3—4 в цикле α-пропил, α-бутил- и α-амилфуранов в одинаковых условиях гидрирования не зависит от длины боковой цепи.

Отсутствие в продуктах гидрогенолиза спиртов или кетонов, для образования которых необходим разрыв С=С-связи 2—3, а также незначительные количества первичных спиртов, получающихся в результате гидрогенолиза кольца по С—О-связи 1—2 показывают, что боковая группа оказывает стабилизующее действие на соседние с ней С—О- и С=С-связи. Мы видели, что катализатор после гидрирования на нем α-пропил- и α-бутилфуранов в значительной степени потерял активность в отношении реакции гидрогенолиза фуранового цикла, но полностью сохранил свою гидрирующую способность в отношении двойной связи в боковой цепи. Этот факт, по-видимому, можно объяснить тем, что гидрирование олефиновой связи в боковой цепи и гидрогенолиз фуранового цикла протекают на различных активных центрах.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при гидрировании α-н. пропил-, α-н. бутил- и α-н. амилфуранов при 235° в проточной системе под обыкновенным давлением в присутствии скелетного никелевого катализатора происходит полное расщепление фуранового цикла в этих соединениях с образованием алифатических кетонов и незначительного количества первичных спиртов.

2. Установлено, что фурановый цикл в этих соединениях подвергается гидрогенолизу как в направлении разрыва С—О-связи 1—5, так и в направлении «сопряженного» разрыва связей 1—5 и 4—5, и 1—5 и 3—4.

3. Найдено, что относительная прочность различных связей в цикле α-н. пропил-, α-н.бутил- и α-н.амилфуранов не зависит от длины боковой цепи.

4. Получены некоторые данные, позволяющие предполагать радикальный механизм реакции гидрогенолиза фуранового цикла.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27. X. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин, В. А. Тулупов и И. Ф. Бельский, ЖОХ 25, 1175 (1955).
2. Н. И. Шуйкин и И. Ф. Бельский, ЖОХ 26, 2716 (1956).
3. Н. И. Шуйкин и И. Ф. Бельский, ЖОХ 27, 402 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 3

Н. И. ШУЙКИН и Т. И. НАРЫШКИНА

КОНТАКТНО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИЯ ПЕНТАДИЕНА-1,3

До настоящего времени вопросу изучения контактных превращений диенов алифатического ряда и, в частности, пиперилена, уделялось совершенно недостаточное внимание. Наличие геометрической изомерии, а также подвижных атомов водорода у пиперилена (в отличие от бутадиена и изопрена) делает его особенно интересным для исследования. Источником пиперилена могут служить газы крекинга, отходы промышленности синтетического каучука и в особенности фурфурол, побочный продукт промышленности гидролизного спирта.

Значительный интерес представляло изучение реакции дегидроциклизации пиперилена с образованием циклопентадиена, который занял видное место в органическом синтезе. Способность подвижного водорода в метиленовой группе циклопентадиена замещаться на металл или MgBr-группу дает возможность вводить замещенный таким путем циклопентадиен во все реакции, характерные для металлоорганических соединений. Применение циклопентадиена в диеновом синтезе открыло путь для получения многих производных бициклогептена. Конденсацией циклопентадиена с карбонильными соединениями можно получать фульвены, которые, в свою очередь, являются весьма реакционными соединениями. Производные циклопентадиена фульвенного типа [1] так же, как и циклопентан (который легко получается гидрированием циклопентадиена), могут быть использованы в качестве добавок к топливам для двигателей внутреннего сгорания благодаря их хорошим антидетонационным характеристикам. На базе циклопентадиена могут быть получены также высокоэффективные инсектисиды, такие как «хлордан» и «альдрин». Кроме того, циклопентадиен дает ряд сополимеров [2] с бутадиеном, изопреном, пипериленом, винилацетиленом и другими непредельными углеводородами для получения новых типов СК улучшенного качества и ценных смол.

Контактные превращения пиперилена и его димера изучались Рачинским, Зальманович и Ципером [3], которые показали, что при пропускании пиперилена над гумбрином при 270° происходит образование его димера, а также пентена-2, образующегося в результате перераспределения водорода. Указание на возможность реакции дегидроциклизации пиперилена имеется в работе Кеннеди и Хетцеля [4], которые получали при контактировании пиперилена с алюмохромовым катализатором конденсаты с содержанием до 9% циклопентадиена. Авторы считали реакцию дегидроциклизации пиперилена некаталитической; ими были изучены превращения пиперилена в присутствии различных алюмосиликатных катализаторов, однако полного анализа продуктов превращений пиперилена сделано не было. Позднее нами [5] были изучены термические превращения пиперилена; при этом было показано, что при контактировании пиперилена с некатализирующим материалом (битый кварц) выход циклопентадиена в опытах при 600° составлял лишь 1%, что ставит под сомнение вывод, сделанный Кеннеди и Хетцелем о некаталитическом характе-

ре реакции дегидроциклизации пиперилена. В связи с этим представлялось интересным изучить подробнее реакцию дегидроциклизации пиперилена в присутствии различных катализаторов.

В результате проведенного исследования, в подтверждение сделанного ранее одним из нас [6] предположения, оказалось, что эта реакция является каталитической и что выходы циклопентадиена в значительной степени зависят от природы катализатора. Нами был исследован ряд катализаторов, из которых наиболее эффективными оказались алюмохромовый, промотированный окисью калия, и 5%-ный Pt-уголь. Максимальный выход циклопентадиена при условии повторного использования непрореагировавшего пиперилена может достигать 40%. Был изучен также состав продуктов превращения пиперилена; при этом найдено, что в условиях уменьшенного давления (20 *мм*) идут реакции дегидроциклизации, изомеризации, гидрирования, крекинга и уплотнения с образованием высококонденсированных соединений, отлагающихся на катализаторе в виде углистой массы. Замечено, что при атмосферном давлении, помимо указанных реакций, идут также превращения, приводящие к образованию значительного количества ароматических углеводородов: бензола (26,5%) и толуола (15%). По-видимому, эти углеводороды образуются в результате дегидрирования и деалкилирования димера пиперилена, легко получающегося при повышенных температурах [3]. В условиях же уменьшенного давления образование димера и продуктов его превращений почти полностью предотвращается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пиперилен (т. кип. 42—43°; n_D^{20} 1,4320 и d_4^{20} 0,6830), состоящий из смеси цис- и транс-форм в равных количествах, подвергался контактированию с указанными в табл. 1 катализаторами в кварцевой трубке диаметром

Таблица 1

Результаты опытов дегидроциклизации пиперилена при 600° и уменьшенном давлении (20 *мм*)

№ опыта	Катализаторы (с молярным соотношением компонентов)	Объемная скорость в $ч^{-1}$	Содержание циклопентадиена в катализате в %	Выход жидкого катализата в %	Выход циклопентадиена в % от теорет.	Коксообразование в вес. %
1	5%-ный Pt-уголь	0,4	20,0	89,1	18,4	—
2	Активированный уголь	0,4	4,3	92,2	4,2	—
3	1%-ная Pt-пемза	1,5	16,0	92,4	15,3	4,1
4	Пемза	1,5	4,5	95,1	4,4	2,5
5	$Cr_2O_3 + Al_2O_3 + K_2O$ (7 : 42 : 1)	0,5	25,0	72,5	18,6	17,1
6	$Cr_2O_3 + Al_2O_3$ (1 : 4)	1,0	12,8	76,3	10,1	12,3
7	Cr_2O_3 + пемза + K_2O (7 : 42 : 1)	0,6	9,0	93,1	8,7	4,2
8	$Cr_2O_3 + TiO_2 + K_2O$ (7 : 42 : 1)	0,6	4,5	85,2	3,9	6,1
9	$Cr_2O_3 + TiO_2 + ZnO + K_2O$ (7 : 17 : : 25 : 1)	0,6	3,5	83,0	3,0	7,2
10	$MoO_2 + Al_2O_3$ (1 : 4)	0,8	16,4	66,4	11,1	12,3
11	$MoO_2 + Al_2O_3 + ZnO$ (1 : 4 : 5)	0,6	6,2	78,0	5,1	8,5
12	$TiO_2 + Al_2O_3$ (1 : 1)	0,6	3,8	80,2	3,3	6,2
13	$ZnO + Al_2O_3$ (1 : 1)	0,6	3,1	88,1	2,8	5,0
14	$ZrO_2 + Al_2O_3$ (1 : 1)	0,6	3,0	76,4	2,4	14,2
15	$ThO_2 + Al_2O_3$ (1 : 20)	0,6	3,4	82,0	2,9	7,0
16	Активированная Al_2O_3	1,2	3,5	77,8	2,8	8,3

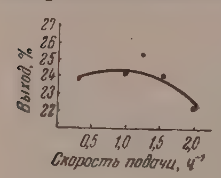
18 *мм* при 500—650°. Контактирование проводилось порциями по 50 *мл* (34,2 *г*) в условиях уменьшенного (20 *мм*) и атмосферного давлений, а также при разбавлении азотом.

Наиболее эффективные катализаторы — $Al_2O_3 + Cr_2O_3 + K_2O$ (84: :14: 2 мол. %) и 5% Pt-уголь готовились следующим образом. Алюмохромокалиевый катализатор приготовлялся по методике Шуйкина, Добрыниной и Тимофеевой [7] — пропитыванием активированной окиси алюминия растворами бихроматов калия и аммония с последующим разложением. Удельная поверхность этого катализатора, определенная динамическим методом по одной точке, составляла 97,9 $м^2/г$: pH 6,7. Pt-уголь получался восстановлением формалином и щелочью (при охлаждении) платинохлористоводородной кислоты, раствором которой предварительно был пропитан уголь. После проведения каждых трех опытов катализаторы, за исключением Pt-угля, регенерировались воздухом при температуре опыта в течение 4 *ч*.

Содержание циклопентадиена в катализатах определялось по методике Афанасьева [8], затем катализаты подвергались четкому фракционированию, а отдельные фракции—оптическому и химическому исследованиям. Состав газообразных продуктов определялся на аппарате Орса — Лунге; более подробный анализ газа производился хроматермографическим методом [9]. Коксообразование на катализаторе определялось по разности в весе катализатора до и после опыта.

Дегидроциклизация пиперилена. Результаты типичных опытов по дегидроциклизации пиперилена в присутствии различных катализаторов при 600° и уменьшенном давлении (20 *мм*) приведены в табл. 1. Как видно из данных табл. 1, лучшие результаты были получены при пропускании пиперилена над алюмохромокалиевым катализатором и платинированным углем; выход циклопентадиена за один проход в этих опытах составлял 25 и 20% соответственно. Несколько более низкий выход циклопентадиена (16,4%) был получен при контактировании с алюмомолибденовым катализатором. С алюмохромокалиевым катализатором было проведено 80 опытов (продолжительность каждого опыта ~1 *ч*), при этом активность его оставалась на начальном уровне. Было замечено, что выход жидкого катализата возрастает по мере увеличения времени работы катализатора.

Результаты, приведенные в табл. 1, показывают также, что реакция дегидроциклизации зависит как от состава катализатора, так и от природы носителя. Так, при контактировании с хромокалиевым катализатором на пемзе (опыт № 7) крекинг протекает в незначительной степени, выход жидкого катализата высокий, однако степень превращения в циклопентадиен незначительна. При контактировании с тем же катализатором на окиси алюминия (опыт № 5) выход циклопентадиена значительно выше, однако выход жидких продуктов уменьшается вследствие усиления крекинга. Таким образом, высокая крекирующая способность алюмохромокалиевого катализатора обусловливается главным образом наличием в нем окиси алюминия, что также подтверждается результатами опыта № 16, проведенного в контакте с чистой окисью алюминия.



Влияние скорости проведения пиперилена на выход циклопентадиена

При изучении реакции дегидроциклизации пиперилена выяснялось также влияние температуры и скорости пропускания пиперилена. Результаты опытов, устанавливающих зависимость выхода циклопентадиена от температуры при 20 *мм*, представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что оптимальной температурой реакции дегидроциклизации пиперилена является 600°.

Результаты, полученные при выяснении влияния скорости подачи пиперилена в зону реакции на выход циклопентадиена при контактировании с алюмохромокалиевым катализатором при 600°, представлены на фигуре.

Из рассмотрения кривой фигуры видно, что изменение объемной ско-

рости пропускания пиперилена в пределах от 0,3 до 1,5 $ч^{-1}$ не влияет существенным образом на выход циклопентадиена, в то время как увеличение скорости сверх 1,5 $ч^{-1}$ ведет уже к значительному снижению его выхода.

С целью выяснения влияния давления на характер и глубину превращений пиперилена были проведены опыты по дегидроциклизации его при атмосферном давлении и в токе азота (разбавление азотом 4 : 1 *мол*) в присутствии ряда катализаторов. Результаты опытов сведены в табл. 3.

Таблица 2

Влияние температуры на реакцию дегидроциклизации пиперилена при 20 *мм*

Катализатор	Температура в °С	Выход жидкого катализата в %	Выход циклопентадиена в %: на катализат	Выход циклопентадиена в %: на исходный пиперилен
$Al_2O_3 + Cr_2O_3 + K_2O$	500	85	11	9,3
То же	550	82	13	10,6
»	575	79	17	13,4
»	600	72	25	18,0
»	625	65	25	16,6
»	650	59	27	15,9
5%-ный Pt-уголь	550	96	14	13,4
То же	600	94	20	18,8
»	625	90	21	18,9

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что содержание циклопентадиена в катализатах, полученных при проведении опытов под атмосферным давлением, ниже, чем при дегидроциклизации пиперилена при 20 *мм* (табл. 1). Разбавление азотом не способствует повышению выхода циклопентадиена; кроме того, выход конденсата при этом уменьшается.

Таблица 3

Дегидроциклизация пиперилена при 600° со скоростью 0,8 $ч^{-1}$ в условиях атмосферного давления и при разбавлении азотом

Катализатор	Давление	Выход катализата в %	n_D^{20} катализата	Содержание циклопентадиена в катализате	Количество выделившегося газа в *л* (НТД)	Коксообразование в %
$Al_2O_3 + Cr_2O_3 + K_2O$	Атм.	59	1,5020	16,0	16	21
5%-ный Pt-уголь	»	89	1,4675	18,0	10	—
1%-ная Pt-пемза	»	90	1,4660	2,8	5	6
Al_2O_3	»	62	1,4870	1,3	14	10
$Al_2O_3 + Cr_2O_3 + K_2O$	Разб. азотом	52	1,4630	15,0	—	13
5%-ный Pt-уголь	»	78	1,4575	14,0	—	—

Фракционный состав некоторых типичных катализатов, полученных при контактировании пиперилена с алюмохромокалиевым катализатором в условиях уменьшенного (20 *мм*) и атмосферного давлений, а также при разбавлении азотом, представлен в табл. 4.

Фракция I состояла главным образом из пентена-1, 2-метилбутена-1 (наличие этих углеводородов доказано оптическим методом) и пентадиена-1,4, присутствие которого было доказано бромированием исследуемой фракции, в результате чего был получен 1,2,4,5-тетрабромпентан [т. кип. 163—165° (12 *мм*)] с т. пл. 85°. Фракция II по данным спектрального анализа состояла из смеси транс-пентена-2, 2-метилбутена-1 и изопрена, присутствие которого было подтверждено получением аддукта с малеиновым ангидридом (т. пл. 63°) [10]. Фракции III и IV состояли из циклопентадиена и неизмененного пиперилена. Фракции V—IX содержали бензол (фракции V, VI), толуол (фракции VII, VIII), этилбензол (фракция IX), *m*- и *p*-ксилолы, наличие которых было доказано спектральным анализом и окислением по Ульману [11]. В результате окисления углеводородов фракции IX были получены бензойная (т. пл. 120°), изофталевая и тере-

Таблица 4

Фракционный состав катализатов пиперилена, полученных в условиях атмосферного и уменьшенного (20 *мм*) давлений и при разбавлении азотом (4 : 1 *мол*)
(опыт при 600°)

№ фракций	Пределы выкипания в °С (испр.)	Выход фракций в %			Свойства фракций*		Данные оптического и химического анализов**
		при 20 *мм*	при атм. давлении	при разбавл. азотом	n_D^{20}	d_4^{20}	
I	26—32	4,2	4,8	4,6	1,3825	0,6588	Пентен-1 (преимущественно), 2-метилбутен-1, пентадиен-1,4
II	32—37	4,0	6,3	5,6	1,3970	0,6647	Транс-пентен-2, 2-метилбутен-1, изопрен
III	37—41	4,4	4,7	4,4	1,4310	0,6825	Циклопентадиен и транс-пиперилен
IV	41—45	82,4	22,5	45,5	1,4368	0,6858	Циклопентадиен, цис- и транс-пиперилен в равных количествах
V	45—75	—	2,7	3,5	1,4470	0,7470	Бензол в преобладающем количестве (~95%), гексен-2, гексен-3 и 3-метилпентадиен-1,3
VI	75—98	—	25,3	15,7	1,4975	0,8635	
VII	98—112	—	10,7	9,0	1,4915	0,8590	Толуол (95%) с небольшой примесью олефинов
VIII	112—125	—	5,0	4,0	1,4780	0,8550	
IX	125—150	—	4,0	1,7	1,5055	0,8620	Этилбензол, *m*- и *p*-ксилолы
X	150—210	—	6,7	1,0	—	—	Нафталин
	Остаток	3,6	5,6	4,5	—	—	—
	Потери	1,4	1,7	1,5	—	—	—

* Исследуемые фракции во всех трех случаях подвергались анализу раздельно. Так как свойства фракций, выкипающих в одинаковых пределах, были близки и состав их одинаков, то в таблице они объединены.

** Оптический анализ был выполнен Ю. П. Егоровым, за что выражаем ему благодарность.

фталевая килоты (температура плавления диметиловых эфиров 64 и 138°). Кроме ароматических углеводородов в вышекипящих фракциях присутствовали олефиновые углеводороды, такие, как гексен-2, гексен-3, 3-метилпентадиен-1,3 и др. Фракция X состояла главным образом из нафталина, который после перекристаллизации из спирта плавился при 79,5°. Присутствие нафталина в этой фракции подтверждено также снятием ультрафиолетового спектра.

Обращает на себя внимание тот факт, что состав катализатов в большой степени зависит от давления, при котором проводится контактиро-

вание. Так, в условиях уменьшенного давления образуется лишь небольшое количество пентеноизопреновой части конденсата и почти совсем не образуется ароматических углеводородов (в остатке, помимо димера циклопентадиена, найдены лишь следы бензола и толуола). Основную массу конденсата составляет неизмененный пиперилен, находящийся в пиперилено-циклопентадиеновой фракции, содержание которой составляет 82,4%. В условиях атмосферного давления наблюдается образование большого количества ароматических углеводородов: ~26,5% бензола и ~15% толуола; пиперилено-циклопентадиеновая фракция составляла лишь 22,5%. При разбавлении пиперилена азотом также образуются ароматические углеводороды, но в меньших количествах, в то время как неизмененного пиперилена остается больше, чем при проведении реакции в условиях атмосферного давления.

Таким образом, в условиях уменьшенного давления в сильной степени подавляются побочные реакции, что позволяет повторно использовать большое количество непрореагировавшего пиперилена.

Анализ газообразных продуктов. После определения группового состава газа и нахождения содержания дивинила при анализе на аппарате Бушмарина [12] газовая смесь подвергалась детальному исследованию хроматермографическим методом [9]. Данные по определению состава газообразных продуктов, полученных при контактировании пиперилена с Pt-углем, Pt-пемзой и алюмохромокалиевым катализатором, представлены в табл. 5.

Таблица 5

Состав газообразных продуктов реакции каталитической дегидроциклизации пиперилена

Температура в °С	Катализатор	Групповой состав		Индивидуальный состав								
		C_nH_{2n}	C_nH_{2n+2}	H_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	C_4H_{10}	C_4H_8	C_4H_6
600	Pt-уголь	18	45	37	17	9	8	10	—	5	6	8
600	Pt-пемза	44	39	17	16	17	11	3	22	5	4	5
600	$Al_2O_3+Cr_2O_3+$ $+K_2O$	21	29	50	9	10	7	5	7	3	—	9
500	То же	32	30	58	8	15	4	8	7	5	8	7

Из данных табл. 5 видно, что при контактировании пиперилена образуется смесь различных газообразных углеводородов состава C_1—C_4 с преобладанием метана и этана. Образование насыщенных углеводородов, по-видимому, происходит в результате гидрирования осколков молекул водородом, выделяющимся при дегидроциклизации пиперилена. Содержание водорода в газовой смеси, полученной в результате контактирования с алюмохромокалиевым катализатором, значительно больше, чем при контактировании с платиновыми катализаторами. Повышенное содержание насыщенных углеводородов в смеси, полученной при проведении пиперилена над платиновыми катализаторами, объясняется тем, что в присутствии Pt гидрирование протекает значительно интенсивнее, чем в присутствии окисных катализаторов. Таким образом, в результате контактно-каталитических превращений пиперилена образуется сложная смесь углеводородов, состоящая из продуктов дегидроциклизации, изомеризации, гидрирования, метилирования и димеризации его с последующим дегидрированием и деалкилированием циклического димера.

Существенным фактором, влияющим на характер превращений пиперилена, является давление. Состав продуктов, образующихся в при-

сутствии алюмохромокалиевого катализатора в условиях уменьшенного (А) и атмосферного (В) давлений, схематически может быть представлен следующим образом:

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция дегидроциклизации пиперилена в присутствии различных катализаторов при пониженном и обычном давлениях. Эта реакция идет с наибольшими выходами циклопентадиена (18,6—18,4% от теорет.) в контакте с алюмохромокалиевым катализатором и 5%-ным Pt-углем.

2. Полученные результаты подтверждают предположение о каталитическом характере реакции дегидроциклизации пиперилена.

3. Изучено влияние температуры, давления и скорости проведения пиперилена на выход циклопентадиена; найдены оптимальные условия его образования.

4. Разработана схема анализа сложной смеси продуктов каталитической дегидроциклизации пиперилена.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3. XI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. H. G. Schutze, E. F. Wadley, Ам. пат. 2589969; C. A. 46, 583 (1952).
2. F. J. Soday, Ам. пат. 2352979; C. A. 38, 6014 (1944).
3. Ф. Ю. Рачинский, М. З. Зальманович и Ф. П. Ципер, Сб. статей по общей химии, 2, Изд. АН СССР, М.— Л., 1953, стр. 837.
4. R. M. Kennedy, S. J. Hetzel, Ind. Eng. Chem. 42, 547 (1950).
5. Н. И. Шуйкин, С. С. Новиков и Т. И. Нарышкина, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 898.

6. Н. И. Шуйкин и В. А. Тулупов, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 869.
7. Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина и Е. А. Тимофеева, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 952.
8. Б. Н. Афанасьев, Зав. лаб., № 12, 1492 (1948).
9. М. А. Туркельтауб, Труды НИИ геофиз. и геохим. методов разведки, № 1, 5—15 (1953).
10. S. F. Birch, D. W. Scott, Ind. Eng. Chem. 24, 29 (1932).
11. F. Ullamn, Ber. 36, 1798 (1903).
12. А. И. Гуллева и др., Анализ продуктов производства дивинила из этилового спирта по способу С. В. Лебедева, Л.— М., Госхимиздат, 1950.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 3

Ф. А. УРМАНЧЕЕВ, Е. А. РОБИНЗОН, С.-Х. Г. КАШАЕВ и Б. ЛЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВ НЕФТЕЙ ТАТАРИИ

СООБЩЕНИЕ 2. БЕНЗИН ИЗ НЕФТИ РОМАШКИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (Миннибаевская площадь)

В нашем предыдущем сообщении [1] был описан индивидуальный углеводородный состав бензинов с концом кипения 150° из бавлинской и ромашкинской нефтей. В настоящей статье приводятся результаты исследования бензина из миннибаевской нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взятый для исследования бензин был выделен из миннибаевской нефти, которая была отобрана в 1953 г. из второго пласта 1 горизонта девона D_1^2 (скважина № 53), глубина залегания ее 1750,5—1762 *м*. Данная нефть характеризовалась следующими свойствами: d_4^{20}0,8570, содержание парафина 3,3*—5,5%**, смол (кислотных) 30,8%, серы 1,43%***.

Исследование миннибаевского бензина проводилось комбинированным методом, разработанным Казанским и Ландсбергом [2] и примененного нами в цитированной выше работе [1]. В результате проведенного исследования вычислено содержание парафиновых, циклопентановых, циклогексановых и ароматических углеводородов. Все открытые в бензине углеводороды выражены в весовых процентах на цельный бензин (Ц), т. е. на его широкую фракцию, выкипающую при 150°. Полученные данные сведены в табл. 1, в которой приводится также количественный баланс всего исследования.

Согласно табл. 1, бензин из миннибаевской нефти расшифрован на 84,6%, в нем открыто 66 углеводородов. Распределение найденных углеводородов по классам с учетом в отдельности парафинов нормального и разветвленного строения, а также циклопентановых и циклогексановых углеводородов показано в табл. 2.

Из табл. 1 и 2 следует, что бензин из миннибаевской нефти по своему составу является парафинистым и, подобно бавлинскому и ромашкинскому бензинам, близок к бензину из туймазинской нефти [3], содержащему 66,2% парафиновых, 16,5% нафтеновых и 5,2% ароматических углеводородов. В миннибаевском бензине, так же как и в ромашкинском, парафиновые углеводороды нормального и разветвленного строения содержатся примерно в равных количествах. Разветвленные парафиновые углеводороды в миннибаевском бензине, подобно другим исследованным бензинам, представляют собой в основном углеводороды с третичным углеродным атомом, на долю же парафинов с четвертичным углеродным

* С применением метода деструктивной разгонки.

** С применением адсорбционного метода.

*** По данным лаборатории химии нефти Химического института КФАН СССР.

Таблица 1

Индивидуальные углеводороды, найденные в миннибаевском бензине

Наименование углеводородов	Содержание в вес. % на цельный бензин ЦМ	Наименование углеводородов	Содержание в вес. % на цельный бензин ЦМ
Парафиновые углеводороды			
Пропан	1,74	2,4-Диметилпентан	0,12
н. Бутан	6,06	3-Этилпентан	0,31
Изобутан	5,36	н. Октан	5,93
н. Пентан	5,37	2-Метилгептан	3,38
2-Метилбутан	2,95	3-Метилгептан	0,89
н. Гексан	5,18	4-Метилгептан	1,00
2-Метилпентан	3,61	2,3-Диметилгексан	0,60
3-Метилпентан	2,88	2,4-Диметилгексан	0,59
2,2-Диметилбутан	0,03	н. Нонан	1,49
2,3-Диметилбутан	0,25	2-Метилоктан	0,86
н. Гептан	6,50	3-Метилоктан	0,91
2-Метилгексан	1,98	4-Метилоктан	0,56
3-Метилгексан	3,46	2,3,5-Триметилгексан	0,27
2,2-Диметилпентан	0,12	2,6-Диметилгептан	0,68
2,3-Диметилпентан	0,75		
		Всего	63,85
Циклопентановые углеводороды			
Циклопентан	0,40	цис-1,2,3-Триметилциклопентан	0,10
Метилциклопентан	1,39	1-цис-2-транс-3-цис-Триметилциклопентан	0,39
цис-1,2-Диметилциклопентан	0,32	1-цис-2-транс-4-цис-Триметилциклопентан	0,39
транс-1,2-Диметилциклопентан	0,87	цис-1,2-транс-4-Триметилциклопентан	0,30
цис-1,3-Диметилциклопентан	0,65	1-Метил-3-пропилциклопентан	0,15
транс-1,3-Диметилциклопентан	0,52	н. Пропилциклопентан	0,39
Этилциклопентан	0,59	Изопропилциклопентан	0,23
		Всего	6,69
Циклогексановые углеводороды			
Циклогексан	1,09	1-Метил-2-этилциклогексан	0,08
Метилциклогексан	3,34	1-Метил-3-этилциклогексан	0,17
1,1-Диметилциклогексан	0,22	1-Метил-4-этилциклогексан	0,08
1,2-Диметилциклогексан	0,35	1,1,2-Триметилциклогексан	0,15
1,3-Диметилциклогексан	0,98	1,1,3-Триметилциклогексан	1,39
1,4-Диметилциклогексан	0,43	1,1,4-Триметилциклогексан	+*
Этилциклогексан	0,83		
н. Пропилциклогексан	0,07	1,2,4-Триметилциклогексан	0,10
Изопропилциклогексан	0,06	1,3,5-Триметилциклогексан	0,06
		Всего	9,40
Ароматические углеводороды			
Бензол	0,64	Расшифровано в %	84.65
Толуол	1,73	Остались нерасшифрованными	4,59
Этилбензол	0,82	Остатки в колбах при разгонках	3,32
o-Ксилол	0,23	Потери	7,44
m-Ксилол	0,94		
p-Ксилол	0,35		
Всего	4,71		

* Знак + означает, что углеводород найден только качественно.

атомом приходится лишь очень незначительная часть — менее 1%. Характерной особенностью миннибаевского бензина, отличающей его от туймазинского бензина [3], является наличие в нем среди парафиновых углеводородов изостроения углеводородов с двумя и даже тремя третичными атомами углерода в молекуле (2,3,5-триметилгексан), тогда как в туймазинском бензине эти углеводороды не были обнаружены.

Состав парафиновых углеводородов с одинаковым молекулярным весом представляется в следующем виде. Найдены все возможные изомеры углеводородов состава C_5 и C_6, за исключением неопентана. Из

Таблица 2

Распределение найденных углеводородов по классам

Наименование классов углеводородов	Число найденных углеводородов в бензине	Содержание в вес. %
Парафины нормальные	7	32,27
Парафины с третичным атомом углерода	20	31,43
Парафины с четвертичным атомом углерода	2	0,15
Циклопентаны	14	6,69
Циклогексаны	17	9,40
Ароматические	6	4,71
Всего	66	

углеводородов состава C_7 найдены все возможные изомеры, за исключением 2,2,3-триметилбутана и 3,3-диметилпентана, т. е. углеводородов с четвертичным углеродным атомом. Из углеводородов состава C_8 найдены н. октан, все три метилгептана и 2,3- и 2,4-диметилгексаны; из углеводородов состава C_9 — н. нонан, все три метилоктана, 2,6-диметилгептан и 2,3,5-триметилгексан. Более разветвленные углеводороды из ряда C_8 и C_9 не обнаружены.

Из циклопентановых углеводородов более всего содержится метилциклопентан (1,39% на Ц); из циклопентановых углеводородов состава C_7 обнаружены все углеводороды, за исключением 1,1-диметилциклопентана. В числе циклогексановых углеводородов в преобладающем количестве обнаружен метилциклогексан (3,34% на Ц). Среди углеводородов состава C_8 больше всего содержится 1,3-диметилциклогексан и этилциклогексан, среди метилэтилциклогексанов преобладает углеводород с боковыми цепями в положении 1,3, а из триметилциклогексанов в большем количестве обнаружен 1,1,3-триметилциклогексан с четвертичным углеродным атомом. Из числа ароматических найдены все возможные углеводороды, среди которых заметно преобладает толуол, среди углеводородов состава C_8 преобладают *m*-ксилол и этилбензол.

Таким образом, по общему содержанию парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов миннибаевский бензин аналогичен бавлинскому и ромашкинскому бензинам, а по примерно равному содержанию парафиновых углеводородов нормального и изостроения он имеет сходство с ромашкинским бензином.

Интересно сравнить бензины из нефтей Татарии с бензинами из других парафинистых нефтей: туймазинским [3] (Башкирия) и бредфордским [4] (Пенсильвания, США). Для сравнения взяты некоторые парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды, которые за исключением циклопентана, циклогексана и бензола содержатся в указанных бензинах в значительных количествах. Данные для сравнения приведены в табл. 3.

Таблица 3

Сравнительная таблица содержания некоторых углеводородов в бензинах *

Наименование углеводородов	Содержание в вес. %				Содержание в объемн. %
	бавлинском	ромашкинском	миннибаевском	туймазинском	бредфордском
н. Гексан	6,71	5,41	5,18	8,43	6,31
н. Гептан	7,98	6,79	6,50	9,74	7,71
Циклопентан	0,43	0,28	0,40	0,37	0,23
Метилциклопентан	1,83	1,56	1,39	2,44	1,50
Циклогексан	1,27	1,04	1,09	1,21	1,95
Метилциклогексан	3,07	2,88	3,34	3,74	6,27
Бензол	0,67	0,44	0,64	0,53	0,19
Толуол	1,70	1,12	1,73	1,85	1,52

* Данные бредфордского бензина относятся к фракции с т. кип. 40—180°, данные бензинов Татарии и туймазинского— к фракции с концом кипения 150°.

Как видно из табл. 3, бензины нефтей Татарии по содержанию н. гексана, н. пентана и метилциклопентана уступают туймазинскому. Сравнение исследованных нами бензинов с бредфордским бензином указывает на то, что содержание в первых метилциклогексана несколько ниже, содержание же бензола несколько выше. Из табл. 3 также видно, что соотношение указанных углеводородов, например,н. гептана и н. гексана, метилциклопентана и циклопентана, метилциклогексана и циклогексана, толуола и бензола, в рассматриваемых бензинах примерно одинаково.

Химическая часть исследования выполнена в лаборатории химии нефти Химического института им. акад. А. Е. Арбузова КФАН СССР, оптическое исследование проведено лабораторией физико-химических методов исследований КФАН СССР. Анализ газов на содержание индивидуальных углеводородов произведен на установке типа ЦИАТИМ-51 Л. А. Мухамедовой.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что миннибаевский, бавлинский и ромашкинский бензины, выделенные из одновозрастных нефтей девона, являются близкими по индивидуальному углеводородному составу.

2. Миннибаевский и ромашкинский бензины, как бензины из нефтей одного и того же Ромашкинского месторождения, сходны между собой по примерно равному распределению в них парафиновых углеводородов нормального и изостроения и отличаются от бензинов из бавлинской и туймазинской нефтей, в которых отмечается некоторое преобладание нормальных парафинов над изопарафинами.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
14. XI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. А. Урманчеев, Е. А. Робинзон, М. Г. Одинцов, С. Х. Г. Кашаев и Б. Ле, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 711.
2. Г. С. Ландсберг и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 100.
3. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, П. А. Бажулин, Е. А. Михайлова, А. Л. Либерман, М. М. Сущинский, Г. А. Тарасова, С. А. Ухолин и С. В. Воронько, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 456.
4. The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons, v. I, № 4, 1954, p. 12, edited by B. T. Brooks, C. E. Boord, S. S. Kurtz, L. Schmerling.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 3

И. Н. НАЗАРОВ, В. Ф. КУЧЕРОВ и В. Г. БУХАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 21. ОКИСИ ИЗОМЕРНЫХ 1,4-ЭНДОМЕТИЛЕН-2-МЕТИЛ-Δ^5-ЦИКЛОГЕКСЕН-2,3-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Как было показано в предыдущем сообщении [1], окисление изомерных дикарбоновых кислот ряда бицикло- (1,2, 2)-гептена перуксусной кислотой приводит к соответствующим окисям с экзо-конфигурацией окисного цикла, способным легко лактонизоваться только при наличии карбоксильных групп в эндо-положении. С целью дальнейшего изучения направленности и стереохимии указанных реакций нами были изучены превращения окисей на примере изомерных 1,4-эндометилен-2-метил-Δ^5-циклогексен-2,3-дикарбоновых кислот и их производных, полученных ранее при конденсации циклопентадиена с цитраконовым ангидридом [2].

При окислении эндо-ангидрида (I) перуксусной кислотой в хлороформе с хорошим выходом получается только одна экзо-окись (II), легко превращающаяся при омылении водой в окси-γ-лактокислоту (III). Такая легкая лактонизация с образованием окси-γ-лактокислоты (III) имеет место и при прямом окислении эндо-кислоты (IV) и происходит, как уже было отмечено ранее [1], в результате внутримолекулярного эндо-присоединения карбоксила по образующемуся экзо-окисному кольцу. Тем же путем,

при кипячении окиси эндо-ангидрида (II) с абсолютным метанолом, количественно образуется окси-γ-лактоэфир (V), получающийся также при обработке диазометаном окси-γ-лактокислоты (III). Окисление эндо-диэфира (VI) также идет с образованием только одной экзо-окиси (VII), которая при кислотном омылении дает описанный выше окси-γ-лактоэфир (V).

Экзо-положение гидроксильной группы и наличие γ-лактонного цикла в окси-γ-лактокислоте (III) было легко доказано тем, что она оказалась не способной к лактонизации, несмотря на эндо-конфигурацию свободной карбоксильной группы, и дает при действии хлористого ацетила только соответствующий ацетат, ИК-спектр которого содержит карбонильную полосу поглощения при 5,6 μ, характерную для γ-лактонной группировки [3].

Окончательно строение окси-γ-лактокислоты (III) было доказано при окислении транс-кислоты (VIII) и ее эфира (IX), содержащих третичную эндо-карбоксильную группу. Транс-кислота (VIII) при действии перуксусной кислоты с хорошим выходом дает окси-γ-лактокислоту (X), получающуюся также при щелочном омылении окиси транс-диэфира (XI). При обработке диазометаном окси-γ-лактокислота (X) дает отвечающий ей окси-γ-лактоэфир (XII), ацетат которого имеет γ-лактонную полосу поглощения при 5,6 μ. В соответствии с конфигурацией транс-кислоты (VIII) лактонизация отвечающей ей окиси может происходить только по третичной эндо-карбоксильной группе, в результате чего образующаяся окси-γ-лактокислота (X) будет иметь свободную вторичную экзо-карбоксильную группу. Если лактонизация окиси эндо-ангидрида (II) идет с участием третичной карбоксильной группы, то окси-γ-лактокислота (III) должна быть эпимером окси-γ-лактокислоте (X) по вторичной карбоксильной группе. Это удалось подтвердить экспериментально, так как оказалось, что окси-γ-лактоэфир (V) после изомеризации метилатом натрия с хорошим выходом дал окси-γ-лактокислоту (X). Этот факт строго доказывает, что в окси-γ-лактокислоте (III) имеется свободная вторичная эндо-карбоксильная группа и лактонизация окиси эндо-ангидрида (II) протекает, следовательно, по третичному карбоксилу, как и в случае прямой лактонизации эндо-кислоты (IV) 50%-ной серной кислотой [2]. В системе оксилактокислот более устойчивым оказывается экзо-положение карбоксильной и гидроксильной групп, что уже ранее было отмечено на примере окисления изомерных 1,4-эндометилен-Δ^5-циклогексен-2,3-дикарбоновых кислот [1].

Изомерная транс-кислота (XIII) с эндо-положением вторичной карбоксильной группы также оказалась способной лактонизоваться при окислении перуксусной кислотой и дает при этом окси-γ-лактокислоту (XIV), образующую при действии диазометана кристаллический окси-γ-лактоэфир (XV). Строение последнего было легко доказано тем, что он оказался неспособным изомеризоваться метилатом натрия, не образует лактона в условиях лактонизации и его ацетат имеет карбонильную полосу погло-

щения, характерную для γ-лактонного цикла (5,60 μ). Транс-диэфир (XVI) при окислении перуксусной кислотой дает устойчивую окись (XVII), которая только при кислотном омылении способна лактонизоваться с образованием окси-γ-лактоэфира (XV).

Как и следовало ожидать, окисление экзо-ангидрида (XVIII) благодаря экзо-конфигурации карбоксильных групп не сопровождается лактонизацией и приводит к устойчивой окиси (XIX), дающей при омылении водой окись экзо-кислоты (XX). Эта последняя получается при окислении экзо-кислоты (XXI) и дает при реакции с диазометаном окись экзо-диэфира (XXII), которая почти с количественным выходом образуется также при окислении экзо-диэфира (XXIII)

Экзо-конфигурация окисного кольца во всех описанных окисях была подтверждена, как и в предыдущем случае [1], путем их гидрирования с Ni-катализатором под давлением. Благодаря несимметричности молекулы при этом образуются смеси изомерных окси-кислот, разделить которые не удалось. Однако тот факт, что полученные оксикислоты не дают лактонов и все описанные выше реакции лактонизации по окисному кольцу полностью совпадают с аналогичными превращениями, описанными для изомерных 1, 4 -эндометилен- Δ^5-циклогексен-2,3-дикарбоновых кислот [1], позволяет считать, что и в этом случае окисное кольцо имеет экзо-конфигурацию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окись эндо-ангидрида (II)

К раствору эндо-ангидрида (I) [4] в 10 *мл* сухого хлороформа прибавляли 1,8 *мл* 95%-ной перуксусной кислоты (двукратный избыток) и оставляли при комнатной температуре на 2 дня. Растворитель и избыток перуксусной кислоты отгоняли в вакууме и после кристаллизации остатка из смеси бензола с эфиром (1 : 1) получено 1 *г* окиси (II) с т. пл. 219—220°.

Найдено %: C 61,54; H 5,27
$C_{10}H_{10}O_4$. Вычислено %: C 61,85; H 5,20

Окись эндо-диэфира (VII)

К раствору 10 *г* эндо-диэфира (VI) [2] в 50 *мл* сухого хлороформа медленно прибавляли при охлаждении 7,5 *мл* 90%-ной перуксусной кислоты и оставляли на ночь при 0°. Раствор промывали холодной водой, бикарбонатом, высушивали сульфатом натрия и растворитель отгоняли в вакууме. Жидкий остаток постепенно закристаллизовался. Получено 10 *г* окиси (VII) с т. пл. 66—68°, которая после кристаллизации из петролейного эфира плавится при 68—69°.

Найдено %: C 59,97; 60,01; H 6,72; 6,67
$C_{12}H_{16}O_5$. Вычислено %: C 59,99; H 6,71

Окси-лактокислота (III)

а) 3,5 *г* эндо-цис-кислоты (IV) [5] растворяли в 10 *мл* ледяной уксусной кислоты, прибавляли медленно при размешивании 3 *мл* 90%-ной перуксусной кислоты и оставляли на ночь. Выделившийся осадок отфильтровывали, промывали эфиром. После кристаллизации из воды получено 2,2 *г* чистой окси-γ-лактокислоты (III) с т. пл. 192—193°; найдено *M*: 213,7 (титрованием); вычислено *M* : 212,2

Найдено %: C 56,41; 56,55; H 5,80; 5,71
$C_{10}H_{12}O_5$. Вычислено %: C 56,60; H 5,70

б) 0,7 *г* окиси эндо-ангидрида (II) и 2 *мл* воды кипятили до растворения. Выделившийся при охлаждении кристаллический продукт повторно перекристаллизован из небольшого объема воды. Получено 0,45 *г* окси-γ-лактокислоты (III) с. т. пл. 192—193°, идентичной с описанной выше.

Окси-γ-лактоэфир (V)

а) Суспензию 0,5 *г* окси-γ-лактокислоты (III) в эфире обрабатывали эфирным раствором диазометана, эфир отгоняли и после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (2 : 1) получено 0,4 *г* окси-γ-лактоэфира (V) с постоянной т. пл. 63—64°

Найдено %: C 58,42; 58,28; H 6,25; 6,38
$C_{11}H_{14}O_5$. Вычислено %: C 58,40; H 6,23

При кристаллизации из воды окси-γ-лактоэфир (V) дает кристаллогидрат с т. пл. 72—73°, который при высушивании в вакууме теряет воду, превращаясь количественно в безводный продукт с т. пл. 63—64°. При кипячении окси-γ-лактоэфира (V) с избытком хлористого ацетила он с хорошим выходом дает соответствующий ацетат, который после кристаллизации из смеси бензола с эфиром (1 : 2) плавится при 106—107°

Найдено %: C 58,19; 57,45; H 5,92; 5,81
$C_{13}H_{16}O_6$. Вычислено %: C 58,20; H 6,01

б) Раствор 0,5 *г* окиси эндо-ангидрида (II) в 30 *мл* абсолютного метанола кипятили 1 *ч*, метанол отгоняли и кристаллический остаток промывали на фильтре смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 1). Получено 0,5 *г* окси-γ-лактоэфира (V) с т. пл. 62—63°, не дающего депрессии с образцом, описанным выше.

в) Раствор 0,5 *г* окиси эндо-диэфира (VII) в 5 *мл* 90%-ной уксусной кислоты оставляли при комнатной температуре в течение 6 дней, после чего упаривали в вакууме. Жидкий остаток закристаллизовался при обработке небольшим количеством воды, и при этом получено 0,45 *г* кристаллогидрата окси-γ-лактоэфира (V) с т. пл. 72—73°, не дающего депрессии с описанным выше образцом.

Окись транс-диэфира (XI)

К раствору 1,6 *г* транс-диэфира (IX) в 8 *мл* сухого хлороформа прибавляли 1,2 *мл* 90%-ной перуксусной кислоты и оставляли на ночь при 0°. Раствор промывали холодной водой, бикарбонатом и хлороформ отгоняли в вакууме. Кристаллический продукт окисления промывали петролейным эфиром. Получено 1,6 *г* окиси (XI) с т. пл. 73—75°, которая после кристаллизации из петролейного эфира плавится при 76—77°

Найдено %: C 60,11; 60,03; H 6,92; 6,83
$C_{12}H_{16}O_5$. Вычислено %: C 59,99; H 6,71

Окси-γ-лактокислота (X)

а) 1 *г* транс-кислоты (VIII) [5] растворяли в 5 *мл* ледяной уксусной кислоты, прибавляли 0,9 *мл* 90%-ной перуксусной кислоты и оставляли при комнатной температуре на 10 дней. Выпавший осадок был отфильтрован, промыт эфиром. Получено 0,7 *г* окси-γ-лактокислоты (X) с т. пл. 201—203°, которая после кристаллизации из воды плавится при 203—204°; найдено *M* : 213,7 (титрованием); вычислено *M* : 212,2

Найдено %: C 56,44; 56,46; H 5,60; 5,55
$C_{10}H_{12}O_5$. Вычислено %: C 56,60; H 5,70

б) К раствору 3 *г* натрия в 60 *мл* абсолютного метанола прибавляли 1,2 *г* окси-γ-лактоэфира (V) и смесь кипятили в течение 16 *ч*. Метанол отгоняли, прибавляли воду до растворения, кипятили еще 2 *ч*, фильтровали с углем и подкисляли. Получено 0,8 *г* окси-γ-лактокислоты (X) с т. пл. 203—204°, идентичной с описанным выше образцом.

в) Смесь 1,5 *г* окиси транс-эфира (XI) и 20 *мл* 15-%ного водно-метанольного (1 : 1) раствора едкого кали кипятили в течение 15 *ч*, метанол отгоняли и подкисляли соляной кислотой. Получено 0,8 *г* окси-γ-лактокислоты (X), которая после кристаллизации из воды плавится при 203—204°, и не дает депрессии с образцами, описанными выше.

Окси-γ-лактоэфир (XII)

Суспензию 0,5 *г* окси-γ-лактокислоты (X) в эфире обрабатывали эфирным раствором диазометана; эфир отгоняли и после кристаллизации из эфира получено 0,4 *г* окси-γ-лактоэфира (XII) с постоянной т. пл. 107—108°

Найдено %: C 58,55; 58,44; H 6,17; 6,14
$C_{11}H_{14}O_5$. Вычислено %: C 58,40; H 6,23

При кипячении окси-γ-лактоэфира (XII) с хлористым ацетилом с хорошим выходом получается соответствующий ацетат, которой после кристаллизации из смеси бензола с петролейным эфиром (1 : 2) плавится при 113—114°

Найдено %: C 58,45; 58,46; H 5,92; 6,05
$C_{13}H_{16}O_6$. Вычислено %: C 58,20; H 6,01

Окись транс-диэфира (XVII)

К раствору 1,5 *г* транс-диэфира (XVI) [2] в 8 *мл* сухого хлороформа прибавляли при охлаждении 1,2 *мл* 95%-ной перуксусной кислоты и оставляли на ночь при 0°. Растворитель отгоняли в вакууме и после кристаллизации остатка из петролейного эфира получено 1,4 *г* чистой окиси (XVII) с т. пл. 64—65°

Найдено %: C 59,70; 59,59; H 6,75; 6,57
$C_{12}H_{16}O_5$. Вычислено %: C 59,99; H 6,71

Окси-γ-лактокислота (XIV)

К раствору 2 *г* транс-кислоты (XIII) [2] в 10 *мл* ледяной уксусной кислоты прибавляли медленно, при размешивании, 1,6 *мл* 90%-ной перуксусной кислоты и оставляли на 10 дней при комнатной температуре, после чего уксусную кислоту отгоняли в вакууме. Остаток обрабатывали эфиром и кристаллический продукт отфильтровывали. Получено 1,7 *г* окси-γ-лактокислоты (XIV) с т. пл. 185—186°; кристаллизация из этил-

ацетата не меняет температуры плавления; найдено M : 207,0 (титрованием); вычислено M : 212,2

Найдено %: C 56,57; 56,87; H 5,79; 5,71
$C_{10}H_{12}O_5$. Вычислено %: C 56,60; H 5,70

Окси-γ-лактоэфир (XV)

а) Суспензию 1,2 *г* окси-γ-лактокислоты (XIV) в эфире обрабатывали эфирным раствором диазометана, эфир отгоняли и после кристаллизации из бензола получали 1,1 *г* окси-γ-лактоэфира (XV) с т. пл. 130—131.°

Найдено %: C 58,33; 58,32; H 6,24; 6,33
$C_{11}H_{14}O_5$. Вычислено %: C 58,40; H 6,23

При кипячении окси-γ-лактоэфира (XV) с хлористым ацетилом количественно получается соответствующий ацетат, который после кристаллизации из смеси бензола с эфиром (1 : 1) имеет т. пл. 127—128° и дает депрессию с исходным окси-γ-лактоэфиром (XV)

Найдено %: C 58,24; 58,04; H 6,01; 6,00
$C_{13}H_{16}O_6$. Вычислено %: C 58,20; H 6,01

б) Раствор 0,5 *г* окиси транс-диэфира (XVII) в 5 *мл* 90%-ной уксусной кислоты нагревали при 50° в течение 2 *ч*, уксусную кислоту отгоняли в вакууме и остаток обрабатывали небольшим количеством воды. Кристаллический продукт отфильтровывали и после кристаллизации из бензола получали 0,25 *г* окси-γ-лактоэфира (XV) с т. пл. 129—130°, идентичного с описанным выше.

Окись экзо-ангидрида (XIX)

К раствору 2,2 *г* экзо-цис-ангидрида (XVIII) в 10 *мл* сухого хлороформа прибавляли постепенно 2 *мл* 95%-ной перуксусной кислоты и оставляли на ночь при комнатной температуре. Раствор упаривали в вакууме, остаток обрабатывали эфиром и кристаллический продукт окисления отфильтровывали. Получено 1,4 *г* окиси (XIX), которая после одной кристаллизации из бензола имеет постоянную т. пл. 228—229°

Найдено %: C 61,94; 61,93; H 5,19; 5,23
$C_{10}H_{10}O_4$. Вычислено %: C 61,85; H 5,20

Окись экзо-кислоты (XX)

а) К раствору 0,5 *г* экзо-цис-кислоты (XXI) [2] в 2 *мл* ледяной уксусной кислоты прибавляли 0,4 *мл* 90%-ной перуксусной кислоты и оставляли при комнатной температуре на 2 дня. Кристаллический продукт отфильтровывали, промывали эфиром, и после кристаллизации из воды получено 0,3 *г* окиси (XX) с т. пл. 226—227° (с разложением)

Найдено %: C 56,46; 56,47; H 5,66; 5,82
$C_{10}H_{12}O_5$. Вычислено %: C 56,60; H 5,70

б) 0,7 *г* окиси экзо-ангидрида (XIX) кипятили с 2 *мл* воды до растворения и после охлаждения получено 0,6 *г* окиси экзо-кислоты (XX) с т. пл. 225—226°, не дающей депрессии с образцом, описанным выше. По титрованию щелочью окись экзо-кислоты содержит две свободные карбоксильные группы.

Окись экзо-диэфира (XXII)

К раствору 2 *г* экзо-цис-диэфира (XXIII) в 10 *мл* сухого хлороформа прибавляли при охлаждении 1,4 *мл* 95%-ной перуксусной кислоты и ос-

тавляли на ночь. Раствор промывали водой, бикарбонатом, сушили сульфатом натрия и хлороформ отгоняли. Жидкий остаток постепенно закристаллизовывается. Получено 1,9 г окиси (XXII), которая после кристаллизации из эфира плавится при 60—61°

Найдено %: C 60,01; 59,93; H 6,68; 6,69
$C_{12}H_{16}O_5$. Вычислено %: C 59,99; H 6,71

При обработке окиси экзо-кислоты (XX) эфирным раствором диазометана количественно получается описанная выше окись экзо-диэфира (XXII) с т. пл. 59—60°.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано окисление изомерных 1,4-эндометилен-2-метил-Δ^5-циклогексен-2,3-дикарбоновых кислот и их производных перуксусной кислотой и изучены превращения образующихся окисей.

2. Доказано строение изомерных окси-γ-лактокислот (III) и (X) и показано, что внутримолекулярная лактонизация по окисному кольцу идет преимущественно по третичной карбоксильной группе.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
7. IX. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. Г. Бухаров, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 192.
2. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. Г. Бухаров, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 91.
3. В. Ф. Кучеров, И. В. Березин и И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 186.
4. O. Diels, K. Alder, Ann. 460, 98 (1928).
5. K. Alder, F. Brochhagen, Ch. Kaiser, N. Roth, Ann. 593, 1 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 3

И. Н. НАЗАРОВ и Э. А. МИСТРЮКОВ

ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 180. АМИНЫ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА. ВЛИЯНИЕ СЛЕДОВ ЖЕЛЕЗА НА РЕАКЦИЮ МАННИХА С ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Первые представители аминов винилацетиленового ряда были получены Коффманом в 1935 г. [1] путем нагревания винилацетилена, параформа и диалкиламина в диоксановом растворе:

$$CH_2 = CH - C \equiv CH \xrightarrow[\text{диоксан}]{CH_2O,\ R_2NH} CH_2 = CH - C \equiv C - CH_2 - NR_2.$$

При попытке распространить реакцию Манниха на гомологи винилацетилена не удавалось получить воспроизводимых результатов до тех пор, пока не было выяснено, что успех вышеуказанного синтеза был обусловлен случайными примесями в параформе соединений железа. Различные образцы параформа давали резко отличающиеся результаты, и выходы продуктов аминометилирования винилацетиленовых углеводородов при прочих равных условиях колебались от 15—20 до 90% в зависимости от качества употреблявшегося параформа. Тщательно очищенный параформ и диэтиламин практически не реагируют с винилацетиленовыми углеводородами даже при длительном нагревании. Только в случае прибавления к реакционной массе каталитических количеств солей железа ($FeCl_3$) гладко образуются аминометильные производные с выходами $\sim 90\%$:

$$-CH = \overset{|}{C} - C \equiv CH \xrightarrow[Fe^{3+},\ \text{диоксан}]{CH_2O,\ HN(C_2H_5)_2} -CH = \overset{|}{C} - C \equiv C - CH_2 - N(C_2H_5)_2$$

Эта реакция в незначительной степени ускоряется также добавлением соляной кислоты.

Реакция аминометилирования осуществлялась путем нагревания диэтиламина, параформа и винилацетиленового углеводорода в диоксановом растворе в присутствии небольших количеств хлорного железа. Таким образом было осуществлено аминометилирование изопропенилацетилена, 3-метилпентен-3-ина-1, циклогексенилацетилена, циклопентенилацетилена, 3-фенилпентен-3-ина-1 и получены следующие амины винилацетиленового ряда: 1-диэтиламино-4-метилпентен-4-ин-2 (I), 1-диэтиламино-4-метилгексен-4-ин-2 (II), 1-диэтиламино-3-(Δ^1-циклогексенил) пропин-2 (III), 1-диэтиламино- 3-(Δ^1-циклопентенил) пропин-2 (IV), 1-диэтиламино-4-фенилгексен-4-ин-2 (V).

$$CH_2 = \overset{\overset{\large CH_3}{|}}{C} - C \equiv C - CH_2 - N(C_2H_5)_2. \qquad (I)$$

$$CH_3 - CH = \overset{\overset{\large CH_3}{|}}{C} - C \equiv C - CH_2 - N(C_2H_5)_2. \qquad (II)$$

$$\text{(cyclohexenyl)}-C\equiv C-CH_2-N(C_2H_5)_2. \quad \text{(III)}$$

$$\text{(cyclopentenyl)}-C\equiv C-CH_2-N(C_2H_5)_2. \quad \text{(IV)}$$

$$CH_3-CH=\underset{}{\overset{C_6H_5}{\overset{|}{C}}}-C\equiv C-CH_2-N(C_2C_5)_2. \quad \text{(V)}$$

Применявшиеся в реакции Манниха винилацетиленовые углеводороды получались дегидратацией ацетиленовых спиртов посредством хлорокиси фосфора в пиридине или пиролизом ацетатов. 3-Фенилпентен-3-ин-1 весьма неустойчив, а поэтому для аминометилирования брался в неочищенном виде.

Винилацетиленовые амины (I)—(V) представляют собой устойчивые жидкости, не изменяющиеся заметно при перегонке и хранении без доступа воздуха. Пикраты при хранении на свету быстро разлагаются. Еще более неустойчивы хлоргидраты. Строение полученных аминов следует из способаих получения, дальнейших превращений (см. следующие сообщения), а также из совпадения констант аминов (III) и (IV) с соответствующими данными для тех же соединений, полученных другим путем [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изопропенилацетилен [3]. Получен по улучшенной методике Томсона: в круглодонную колбу помещалось 800 *мл* уксусного ангидрида и 30 *г* *p*-толуолсульфокислоты, затем при охлаждении добавлялось 504 *г* диметилэтинилкарбинола. После окончания экзотермической реакции добавлялось 5 *г* тонко измельченной пемзы; колба снабжалась дефлегматором высотой 40 *см* и осторожно нагревалась до начала интенсивного выделения углеводорода. Нагревание регулировалось так, чтобы температура паров не превышала 90°. Через 1—1,5 *ч* реакция заканчивалась. Дистиллат при повторной перегонке дал 250 *г* изопропенилацетилена (63%) с т. кип. 35—38°.

3-Метилпентен-3-ин-1. Из 300 *г* метилэтилэтинилкарбинола и 340 *мл* уксусного ангидрида в присутствии 15 *г* *p*-толуолсульфокислоты приготовлен ацетат, как в предыдущем опыте. Ацетат в присутствии 3 *г* измельченной пемзы подвергался перегонке с дефлегматором высотой 40 *см*. Температура паров постепенно в течение 1,5 *ч* поднималась до 120° и поддерживалась ~121° еще 0,5 *ч*. Дистиллат разбавлялся равным объемом воды, углеводородный слой промывался раствором едкого натра, сушился поташом, и перегонялся. Собиралась фракция с т. кип. 66—69°; выход 125,2 *г* (52%) [4].

Циклогексенилацетилен. Приготовлен дегидратацией этинилциклогексанола хлорокисью фосфора и пиридином [5].

Циклопентенилацетилен. К раствору 180 *г* этинилциклопентанола в 300 *мл* пиридина постепенно прибавляли раствор 110 *мл* хлорокиси фосфора в 110 *мл* пиридина при температуре 90—100° (охлаждение). После нагревания при 90° в течение 40 *мин* реакционная масса быстро выливалась на лед, углеводород экстрагировался эфиром, эфирный экстракт промывался разбавленной соляной кислотой, водой, сушился и перегонялся. Получено 117,3 *г* циклопентенилацетилена (78%) с т. кип. 59—61° (110 *мм*); n_D^{18} 1,4890 [6].

3-Фенилпентен-3-ин-1. К раствору 140 *г* этилфенилэтинилкарбинола в 160 *мл* пиридина в течение 30 *мин* прибавлялся раствор 58 *мл* хлорокиси фосфора в 58 *мл* пиридина при температуре 70—75° (охлаждение водой). Затем реакционная масса нагревалась при 70° в течение 30 *мин*, выливалась на лед; продукт экстрагировался эфиром, промывался водой, сушил-

ся поташом и перегонялся в вакууме. Собиралась фракция с т. кип. 69—71° (0,5 *мм*); вес 78,2 *г*; n_D^{20} 1,5620, состоящая в основном из 3-фенилпентен-3-ина-1. Углеводород без дальнейшей очистки подвергался аминометилированию.

1-Диэтиламино-4-метилпентен-4-ин-2 (I). В колбу с обратным холодильником помещалось 75 *г* параформа (2,5 *мол*) и (быстро!) добавлялось 234 *мл* диэтиламина (2,28 *мол*). После окончания экзотермической реакции образовавшийся раствор метилоламина охлаждался и переносился в литровый реактор из нержавеющей стали, снабженный мешалкой, куда загружалось также 212 *мл* (2,27 *мол*) изопропенилацетилена и 300 *мл* диоксана, в котором предварительно было растворено несколько кристалликов хлорного железа. Реактор заполнялся азотом под давлением 30—40 *атм* и нагревался при 95—100° в течение 15 *ч*. Охлажденная реакционная масса нейтрализовалась разбавленной серной кислотой (65 *мл* концентрированной серной кислоты в 200 *мл* воды), диоксан и часть воды удалялись в вакууме, основание выделялось концентрированным раствором едкого натра или аммиака, промывалось водой (150 *мл*), сушилось поташом и перегонялось в вакууме. Получено 284 *г* 1-диэтиламино-4-метилпентен-4-ина-2 (83%) с т. кип. 61—62° (7 *мм*); n_D^{21} 1,4658

Найдено %: N 9,17
$C_{10}H_{17}N$. Вычислено %: N 9,27

Пикрат плавится при 93—93,5° (из спирта). Хлоргидрат, полученный пропусканием сухого хлористого водорода в эфирный раствор амина, плавится при 125—126° (из метилэтилкетона) и быстро разлагается при хранении.

Аминометилирование высших гомологов винилацетиленовых углеводородов

1-Диэтиламино-4-метилгексен-4-ин-2. (II). В круглодонной колбе с обратным холодильником из 76,3 *г* (2,54 *мол*) параформа и 270 *мл* (2,62 *мол*) диэтиламина готовился метилоламин как указано выше, к полученному раствору добавлялось 184 *г* (2,3 *мол*) 3-метилпентен-3-ина-4 и 250 *мл* диоксана, содержащего небольшое количество хлорного железа. Реакционная масса кипятилась 15—18 *ч*, причем в течение этого времени температура постепенно поднималась от 80 до 105°, затем нейтрализовалась 540 *мл* 5 *N* соляной кислоты при охлаждении. Диоксан и часть воды удалялись в вакууме при нагревании не выше 50°; основание выделялось концентрированным раствором аммиака, экстрагировалось эфиром, сушилось поташом и перегонялось в вакууме. Получено 339,5 *г* 1-диэтиламино-4-метилгексен-4-ина-2 (89%); т. кип. 86—89° (12—13 *мм*); $n_D^{19,5}$ 1,4735

Найдено %: N 8,40
$C_{11}H_{19}N$. Вычислено %: N 8,48

Пикрат плавится при 98—99° (из спирта), хлоргидрат, полученный, как в предыдущем случае, плавится при 126—127° (из диоксана).

1-Диэтиламино-3-(Δ¹-циклогексенил)пропин-2 (III). Из 23,5 *г* параформа, 80 *мл* диэтиламина, 75 *г* циклогексенилацетилена [5] в 120 *мл* диоксана в условиях предыдущего опыта получено 122,1 *г* 1-диэтиламино-3-(Δ¹-циклогексенил)пропина-2 (91%); т. кип. 104—106° (1—1,5 *мм*); n_D^{21} 1,5008. Литературные данные [2]: т. кип. 78° (0,2 *мм*); n_D^{18} 1,5001

Найдено %: N 7,54
$C_{13}H_{21}N$. Вычислено %: N 7,35

Пикрат плавится при 104—105° (из спирта).

1-Диэтиламино-3-(Δ¹-циклопентенил)пропин-2 (IV). Из 21,6 *г* параформа, 74 *мл* диэтиламина, 60 *г* циклопентенилацетилена [6] в 110 *мл* диоксана в вышеуказанных условиях получено 94,7 *г* 1-диэтиламино-3-(Δ¹-цик-

лопентенил)пропина-2 (82%) с т. кип. 84—85° (1—1,5 *мм*); $n_D^{19,5}$ 1,4944. Литературные данные [2]: т. кип. 57° (0,2 *мм*); n_D^{16} 1,4995

Найдено %: N 7,88
$C_{12}H_{19}N$. Вычислено %: N 7,92

Пикрат плавится при 77—78° (из спирта).

1-Диэтиламино-4-фенилгексен-4-ин-2 (V). Из 4,8 *г* параформа, 16,5 *мл* диэтиламина и 20,4 *г* неочищенного 3-фенилпентен-3-ина-1 в 30 *мл* диоксана после нагревания на паровой бане в течение 22 *ч* и обычной обработки получено 23,12 *г* (71%) 1-диэтиламино-4-фенилгексен-4-ина-2 с т. кип. 115—122° (0,5 *мм*); n_D^{20} 1,5450

Найдено %: C 84,44; H 9,24; N 6,26
$C_{16}H_{21}H$. Вычислено %: C 84,5; H 9,25; N 6,17

Пикрат плавится при 114,5—115,5° (из спирта).

Влияние каталитических количеств хлорного железа на реакцию аминометилирования 3-метилпентен-3-ина-4

В колбе, снабженной обратным холодильником и широкой трубкой для пропускания газа с электрическим подогревом, нагревались до кипения (водяная баня) 150 *мл* диэтиламина (1,46 *мол*) и одновременно пропускались пары формальдегида, получаемого деполимеризацией 52 *г* параформа. К образовавшемуся раствору добавлено 200 *мл* диоксана и 105 *г* 3-метилпентен-3-ина-4, после чего смесь разделяли на три равные части: 1) к первой части добавлено 5 *мл* диоксана, содержащего ~0,2 *г* растворенного гидрата хлорного железа; 2) ко второй части добавлено 5 *мл* диоксана, содержащего 0,5 *мл* концентрированной соляной кислоты; 3) к третьей части добавлено 5 *мл* диоксана.

Все три части реакционной массы нагревались на водяной бане при 90—97° с обратными холодильниками в течене 20 *ч* и затем обрабатывались одинаковым образом: к каждой части добавлялось по 50 *мл* раствора концентрированной соляной кислоты в 150 *мл* воды; непрореагировавший углеводород экстрагировался дибутилфталатом (40 *мл*), водный раствор упаривался в вакууме до объема ~100 *мл*, основание выделялось добавлением 80 *мл* концентрированного раствора аммиака и экстрагировалось 40 *мл* эфира. При перегонке основания и непрореагировавшего углеводорода получено:

1. В первом случае с хлорным железом 3,5 *г* исходного углеводорода (т. кип. 66—70°) и 56,8 *г* винилацетиленового амина (II) с т. кип. 86—89° (12 *мм*); выход 79%.

2. Во втором случае с концентрированной соляной кислотой получено 28 *г* исходного углеводорода (т. кип. 66—70°) и 10,0 *г* винилацетиленового амина (II) с т. кип. 86—89° (12 *мм*); выход 13,8%.

3. В третьем случае без катализаторов получено 33 *г* исходного углеводорода (т. кип. 66—70°) и 2,2 *г* амина (II) с т. кип. 86—89° (12 *мм*); выход 3,5%.

ВЫВОДЫ

1. Установлен факт сильного влияния каталитических количеств солей железа на протекание реакции аминометилирования винилацетиленовых углеводородов.

2. Осуществлено с высоким выходом аминометилирование ряда замещенных винилацетиленовых углеводородов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19. XI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc. 57, 1978 (1935).
2. A. M. Islam, R. A. Raphael, J. Chem. Soc. 1953, 2247.
3. A. F. Thompson, J. Am. Chem. Soc. 63, 187 (1941).
4. A. F. Thompson, J. Am. Chem. Soc. 63, 754 (1941).
5. J. C. Hamlet, J. Chem. Soc. 1951, 2652.
6. J. Heilbron, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc. 1949, 1827.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 3

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и Е. В. ДУБРОВА

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИВИНИЛОВОГО ЭФИРА

Как известно из литературных источников, дивиниловый эфир обладает достаточно сильным анестетическим действием; под названием «винетен» его рекомендуют применять в хирургической практике при выполнении малых операций. О применении дивинилового эфира в других областях ничего не известно. Настоящее исследование предпринято с целью более близкого ознакомления с химическими свойствами дивинилового эфира и некоторых его галоидопроизводных.

Дивиниловый эфир $CH_2{=}CHOCH{=}CH_2$ по строению представляет собой простейший эфир; он был получен Земмлером [1] в 1887 г. обменной реакцией природного дивинилсульфида с сухой окисью серебра. Следующими методами получения дивинилового эфира явились способы, основанные на исследовании Кнорра и Матес [2], Кречер, Кох и Питтенгер [3], Гибберт, Пери и Тэйлор [4], Руай и Мейджер [5] и других авторов [6—10]. Мы получили дивиниловый эфир с выходом 65% путем медленного приливания хлорекса к нагретому до 160° раствору едкого кали в триэтаноламине при одновременном выводе его из сферы реакции.

Дивиниловый эфир — легко подвижная, прозрачная, бесцветная, летучая жидкость, обладающая эфирным запахом; не растворим в воде. Как непредельное соединение мгновенно обесцвечивает бром и окисляется раствором перманганата, бурно реагирует с концентрированной серной кислотой с образованием черной смолы. При взаимодействии с соляной кислотой желтеет, образуя уксусный альдегид [5]. При нагревании, особенно легко в присутствии перекиси бензоила, превращается в полимер [4]. Аммиак тормозит эту реакцию [5].

Под влиянием хлорного железа и хлористого олова дивиниловый эфир не полимеризуется. В способности полимеризоваться по свободно-радикальному механизму проявляется наиболее существенное отличие дивинилового эфира от винилалкиловых эфиров, полимеризующихся по ионному механизму. Полимер дивинилового эфира, полученный под влиянием перекиси бензоила, представляет собой твердый продукт, не растворимый ни в воде, ни в обычных органических растворителях. Чистый дивиниловый эфир — довольно нестойкое соединение. При непродолжительном хранении даже в запаянной ампуле он самопроизвольно, очевидно под влиянием кислорода воздуха, превращается в твердый продукт; для стабилизации к нему добавляют аммиак [11] или амины, например фенилнафтиламин [12].

Для изучения свойств дивинилового эфира нами было исследовано отношение его к 2-%-ному раствору серной кислоты, хлористому водороду, хлору и брому. Кинетическое исследование гидролиза [13] слабыми водными растворами соляной кислоты или бензосульфокислотами, проведенное при 25°, показало, что дивиниловый эфир количественно расщепляется по схеме

$$CH_2=CHOCH=CH_2+H_2O \xrightarrow{HCl} 2CH_3C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$$

с образованием только уксусного альдегида. При этом также установлено, что реакция протекает значительно легче, чем в случае гидролиза простых алкиловых эфиров. Мы проводили гидролиз нагреванием дивинилового эфира с 2%-ным раствором серной кислоты. Степень гидролиза устанавливалась по содержанию образовавшегося в продуктах реакции уксусного альдегида, который определялся количественно бисульфитным методом. В этих условиях дивиниловый эфир гидролизуется по вышеуказанной схеме практически полностью.

Присоединение хлористого водорода производилось по методу, разработанному для гидрогалоидирования винилалкиловых эфиров (14), путем медленного пропускания хлористого водорода в дивиниловый эфир при охлаждении. Реакция протекает ступенчато по схеме:

$$1.\ CH_2 = CHOCH = CH_2 + HCl \rightarrow CH_2 = CHOCHClCH_3$$

$$2.\ CH_2 = CHOCHClCH_3 + HCl \rightarrow CH_3CHClOCHClCH_3$$

При присоединении одной молекулы хлористого водорода получен винил-α-хлорэтиловый эфир. При присоединении двух молекул хлористого водорода получен α,α'-дихлордиэтиловый эфир. Полученные хлорсодержащие эфиры при хранении в запаянных ампулах, по сравнению с α-этилалкиловыми эфирами довольно устойчивы. Большая подвижность α-хлор-и β-водородного атомов, аналогичная таковой у α-хлорэтилалкиловых эфиров, дала возможность применить к ним метод анализа, разработанный для последних эфиров [14].

Хлорирование проводилось по методу, разработанному для синтеза α, β-дихлорэтилалкиловых эфиров [15], путем пропускания хлора в дивиниловый эфир до полного насыщения при охлаждении. Попытка осуществить ступенчатое хлорирование с целью выделения промежуточного продукта винил-α, β-дихлорэтилового эфира по схеме:

$$CH_2 = CHOCH = CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2 = CHOCHClCH_2Cl$$

привела к образованию трудно разделимой смеси хлорсодержащих соединений.

α, α', β, β'-Тетрабромдиэтиловый эфир $CH_2BrCHBrOCHBrCH_2Br$ получался приливанием брома к дивиниловому эфиру, взятых в виде растворов в хлороформе [4], или приливанием брома к раствору дивинилового эфира в серном эфире [6]. Указанный тетрабромэфир синтезирован нами медленным приливанием брома к раствору дивинилового эфира в четыреххлористом углероде при охлаждении. α, α', β, β'-Тетрабромдиэтиловый эфир — бесцветные, прозрачные игольчатые кристаллы, устойчивые при хранении. Перекристаллизованный эфир плавился в одной точке. Явления диастереомерии, на что указывают некоторые авторы [16], не обнаружено.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение дивинилового эфира. Реакция проводилась в круглодонной колбе емкостью 250 *мл*, снабженной механической мешалкой с глицериновым затвором, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой. Обратный холодильник соединялся с поставленным в охладительную смесь (—25°) змеевиковым приемником. В целях удаления дивинилового эфира из сферы реакции, по мере его образования в холодильник пропускалась теплая вода (35°). В колбу загружали 15 *г* триэтаноламина и 100 *г* порошковатого едкого кали. Смесь нагревалась при перемешивании до 160°. К образовавшемуся щелочному раствору при указанной температуре медленно приливали из капельной воронки 40 *г* хлор-

екса [т. кип. 91° (37 *мм*); d_4^{20} 1,2182; n_D^{20} 1,4570]. Реакция продолжалась 7 *ч*. Собранный в приемник эфир промывался три раза холодной водой и высушивался хлористым кальцием, затем его оставляли с металлическим натрием и перегоняли над последним. Получено 15 *г* (65% от теорет.) чистого дивинилового эфира, обладающего следующими константами: т. кип. 28,3—28,5° (752 *мм*); d_4^{20} 0,7734; n_D^{20} 1,3982. Литературные данные: т. кип. 39° [1, 3]; 34—35° [4]; 28,3 ± 0,2° (760 *мм*) [5]; 28—28,5° [6]; 28—29° [7,6]; 28,35° ± 0,04 [10]; 28,49° (765 *мм*) [11]; температура замерзания — 101,1° [11]; d_4^{20} 0,774; d_4^{20} 0,773 [5]; d_4^{20} 0,7729 [6]; n_D^{20} 1,3989 [5, 11].

Гидролиз дивинилового эфира. 0,2755 *г* эфира и 25 *мл* 2%-ного раствора серной кислоты нагревались в запаянной ампуле в течение 2 *ч* при 80°. Реакционная смесь количественно переносилась в мерную колбу и разбавлялась дистиллированной водой до объема 250 *мл*. Содержание образовавшегося уксусного альдегида определялось бисульфитным методом. В колбу Эрленмейера с притертой пробкой вносили 25 *мл* 0,1 *N* раствора бисульфита натрия и 16,51 *мл* испытуемого раствора. После взбалтывания смесь ставилась на лед. Через 30 *мин* непрореагировавший бисульфит оттитровывали 0,1 *N* раствором йода. Для определения титра бисульфита ставили контрольный опыт. Количество связанного бисульфита уксусным альдегидом соответствует 9,8 *мл* 0,1 *N* раствора йода. Это показывает, что степень гидролиза эфира составляет 94,4%.

Синтез винил-α-хлорэтилового эфира. В колбу, снабженную механической мешалкой с глицериновым затвором, обратным холодильником, термометром и доходящей до дна трубкой для подачи газа, загружали 10 *г* чистого дивинилового эфира. Реакционная колба погружалась в охладительную смесь (—10°), и к охлажденному эфиру при энергичном перемешивании медленно подавался ток сухого хлористого водорода. Реакция проводилась при температуре не выше 10° и около часа. Конец реакции определялся теоретическим привесом реакционной массы. При перегонке продукта реакции в вакууме получено 10 *г* (60%) чистого винил-α-хлорэтилового эфира. Винил-α-хлорэтиловый эфир — легко подвижная, бесцветная жидкость; дымит на воздухе и обесцвечивает бром; т. кип. 25° (31 *мм*); d_4^{20} 1,0232; n_D^{20} 1,4230; найдено *MR* 26,51; вычислено *MR* 26,71.

Найдено криоскопически в бензоле: *M* 105,7; 110,3
C_4H_7OCl. Вычислено: *M* 106,56

а) Определение содержания хлористого водорода. Навеску свежеприготовленного эфира растворяли в 25 *мл* дистиллированной воды и титровали в присутствии метилоранжа 0,1 *N* раствором едкого натра.

Найдено %: HCl 34,34; 34,29
C_4H_7OCl. Вычислено %: HCl 34,22

б) Определение содержания хлора (по Фольгардту). Навеску эфира растворяли в 25 *мл* дистиллированной воды и оттитровывали 0,1 *N* раствором едкого натра в присутствии метилоранжа. К полученному нейтральному раствору приливали 25 *мл* 0,1 *N* раствора азотнокислого серебра. Избыток последнего оттитровывали 0,1 *N* раствором роданистого калия в присутствии соли Мора.

Найдено %: Cl 33,40; 33,45
C_4H_7OCl. Вычислено %: Cl 33,29

Синтез α,α'-дихлордиэтилового эфира. Синтез эфира проводился по вышеописанному методу получения винил-α-этилового эфира и в тех же условиях. К 15 *г* дивинилового эфира подавался ток хлористого водорода до полного насыщения. Конец реакции определялся по потере экзотер-

мического эффекта. Продолжительность опыта 4 *ч*. Перегонкой в вакууме выделено 21 *г* (70%) чистого α, α'-дихлордиэтилового эфира. α,α'-Дихлордиэтиловый эфир — бесцветная, прозрачная жидкость, дымящая на воздухе; т. кип. 42° (10 *мм*); d_4^{20} 1,1285; n_D^{20} 1,4250; найдено *MR* 32,38; вычислено *MR* 32,05

Найдено %: *M* 142,6; 135,4
$C_4H_8OCl_2$. Вычислено %: *M* 143,02

Гидролиз α, α'-дихлордиэтилового эфира. Гидролиз эфира и определение содержания образовавшегося уксусного альдегида производились, как в случае исследования дивинилового эфира, применяя соответственно те же объемы растворов. Навеска эфира — 0,1840 *г*; разведение — 250 *мл*. Для анализа брали 16,51 *мл* испытуемого раствора. Количество связанного бисульфита соответствовало 3,13 *мл* 0,1 *N* раствора йода. Степень гидролиза составляет 95,7%.

а) Определение содержания хлористого водорода. Анализ производился по методу, описанному для винил-α-хлорэтилового эфира.

Найдено %: HCl 50,65; 50,60
$C_4H_8OCl_2$. Вычислено %: HCl 50,99

б) Определение содержания хлора. Анализ производился по методу Фольгардта, как в случае исследования винил-α-хлорэтилового эфира

Найдено %: Cl 49,62; 49,27
$C_4H_8OCl_2$. Вычислено %: Cl 49,62

Синтез α, α', β, β'-тетрахлордиэтилового эфира. Синтез проводили в приборе, применявшемся для получения α-хлордиэтилового эфира. В колбу загружали 10 *г* дивинилового эфира и при охлаждении и перемешивании пропускали в него до полного насыщения ток сухого хлора. Температура реакционной смеси не превышала 10° и регулировалась скоростью подачи хлора. Конец реакции определялся по отсутствию теплового эффекта, что совпадало с теоретическим привесом продукта реакции. Опыт длился 4 *ч*. При фракционированной перегонке продукта в вакууме выделено 15 *г* (50%) чистого тетрахлорэфира. α, α', β, β'-Тетрахлордиэтиловый эфир — подвижная, прозрачная бесцветная жидкость, с резким раздражающим запахом; слабо дымит на воздухе; т. кип. 94—96° (7 *мм*); d_4^{20} 1,4805; n_D^{20} 1,4945; найдено *MR* 41,70; вычислено *MR* 41,78; найдено *M* 213,3; 214; вычислено *M* 211,93

Найдено %:	C 22,69; 22,57;	H 2,84; 2,78;	Cl 68,27; 67,83
$C_4H_6OCl_4$. Вычислено %:	C 22,65;	H 2,85;	Cl 66,95

Синтез α, α', β, β'-тетрабромдиэтилового эфира. Реакция проводилась в приборе, применявшемся для получения дивинилового эфира. При охлаждении (—10°) и перемешивании к раствору 13 *г* дивинилового эфира в 100 *мл* четыреххлористого углерода приливали из капельной воронки в течение 2 *ч* сухой бром до полного насыщения, что устанавливалось по появлению окрашивания реакционной массы. Реакция проводилась при температуре —5°. После отгонки растворителя в вакууме продукт имел вид прозрачных бесцветных игольчатых кристаллов. Перекристаллизацией из абсолютного спирта выделено 56 *г* (77,4%) тетрабромэфира; т. пл. 64°: найдено *M* 388,5: 383; вычислено *M* 389,75. Литературные данные: т. пл. 63—64° [4]; т. кип. 142° (10 *мм*) [16].

Найдено %:	C 12,46; 12,25;	H 1,59; 1,59;	B 81,46; 81,68
$C_4H_6OB_4$. Вычислено %:	C 12,32;	H 1,51;	B 82,03

ВЫВОДЫ

1. Описан видоизмененный способ получения дивинилового эфира и изучены некоторые его свойства.

2. Синтезированы и охарактеризованы винил-α-этиловый, α,α′-дихлордиэтиловый, α,α′,β,β′-тетрахлордиэтиловый и α,α′,β,β′-тетрабромдиэтиловый эфир.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9. XI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. F. W. Semmler, Ann. **241**, 111 (1887).
2. L. Knorr, H. Matthes, Ber. **32**, 736 (1899).
3. L. H. Cretcher, J. A. Koch, W. H. Pittenger, J. Am. Chem. Soc. **47**, 1173 (1925).
4. H. Hibbert, S. Z. Perry, K. A. Taylor, J. Am. Chem. Soc. **51**, 1551 (1929).
5. W. L. Ruigh, R. T. Major, J. Am. Chem. Soc. **53**, 2662 (1931).
6. А. Гуляева и Т. Даугулева, Ж. каучук и резина **10**, вып. 1, 49 (1937)
7. W. A. Lott, а) Ам. пат. 2013662 (1934); C. **1936**, II, 1796; б) Ам. пат. 2136387 (1936); C. **1939**, I, 1253; в) Ам. пат. 2146752 (1936); C. **1939**; I, 3625.
8. H. Chitwood, G. Perkins, Ам. пат. 2104717 (1936); C. **1938**, I, 4236.
9. Фр. пат. 815148 (1937); C. A. **32**, 1278 (1938).
10. F. T. Mils, A. W. Menzies, J. phys. Chem. **37**, 425 (1933).
11. M. A. Dolliver, T. L. Gresham, G. Kistjakowsky, E. A. Smith, W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc. **60**, 442 (1938).
12. R. T. Major, W. L. Ruigh, Ам. пат. 2044800 и 2044801; C. A. **30**, 5728 (1936).
13. A. Skrabal, R. Skrabal, J. phys. Chem., **A 181**, 449 (1937).
14. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ЖОХ, **17**, 565 (1947).
15. М. Ф. Шостаковский и Ф. П. Сидельковская, ЖОХ **21**, 1610 (1951).
16. R. Dworzak, Monatsh. **46**, 256 (1925).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 3

Т. М. ФРУНЗЕ и В. В. КОРШАК

ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

СООБЩЕНИЕ 8. О РАСТВОРИМОСТИ СМЕШАННЫХ ПОЛИАМИДОВ

В предыдущих сообщениях нами были описаны результаты исследований, ставивших своей целью выяснение зависимости между строением макромолекулы и свойствами полимера в ряду гетероцепных полиамидов [1—6]. При этом основное внимание было уделено выяснению зависимости, которая существует между строением и температурной характеристикой полиамидов. В данной статье рассматривается вопрос о связи между строением смешанных гетероцепных полиамидов различного типа и их способностью к растворению в различных растворителях. Среди последних основное внимание было уделено этиловому спирту, поскольку он оказался наиболее удобным растворителем для многих членов этого класса соединений. Для этих исследований были использованы полиамиды, получение и свойства которых были описаны в предыдущих сообщениях [1—6].

Поскольку вообще растворимость полиамидов в органических растворителях очень мала, то мы применяли несколько способов, дающих возможность характеризовать сравнительную растворимость полиамидов. Качественное определение растворимости производилось следующим образом: одинаковые количества полиамидов нагревались в течение одного часа с обратным холодильником в равных количествах кипящего растворителя (5 *мл*). После этого раствор быстро сливали с нерастворившегося остатка и из профильтрованного раствора высаживали растворившийся полиамид прибавлением соответствующего осадителя (вода, эфир). Так как количества полиамида, содержавшиеся в растворе, были очень малы, то относительные растворимости определялись по степени мутности раствора после осаждения растворенного полимера. В тех случаях, когда мы имели дело с продуктами, отличающимися лучшей растворимостью, ее определяли количественно. Для этого брали равные объемы растворов, полученных при кипячении одинаковых количеств полиамидов в равных объемах растворителя с обратным холодильником в течение 6 *ч*, и после выпаривания растворителя определяли количество сухого остатка. Полученные величины не имеют абсолютного значения, так как растворимость полиамидов зависит от времени растворения, концентрации раствора и других факторов, не всегда поддающихся точному учету. Однако они дают возможность получить представление о сравнительной растворимости отдельных полиамидов.

В случае полиамидов, отличающихся высокой растворимостью, кроме того, проводилось определение времени, в течение которого раствор остается неизменным при обыкновенной температуре. Это время, которое мы обозначаем как время застудневания, характеризует стабильность полученных растворов полиамидов и представляет интерес при их практическом использовании. Дело в том, что через определенное для каждого образца полиамида время наступает помутнение раствора, а в случае более концентрированных растворов последние превращаются в

твердый гель. Такой застудневший раствор может быть снова превращен в первоначальное состояние нагреванием при 40—50° в течение непродолжительного времени.

Исследованные нами системы смешанных полиамидов могут быть разбиты на три группы: 1) бинарные системы; 2) тройные системы; 3) четырехкомпонентные системы*. Каждая из этих групп в свою очередь распадается на 3 подгруппы в зависимости от строения исходных веществ, применявшихся при получении смешанных полиамидов. Подгруппа (а) включает полиамиды, полученные из алифатических дикарбоновых кислот и диаминов. Подгруппа (б) включает полиамиды, полученные из алифатических дикарбоновых кислот, диаминов и аминокислот или их лактамов. Подгруппа (в) включает полиамиды, полученные из алифатических дикарбоновых кислот, алифатических диаминов, а также ароматических диаминов. Наиболее ясная закономерность наблюдается в подгруппе 1а, которая, как мы уже сказали, представляет смешанные полиамиды, полученные из алифатических дикарбоновых кислот и алифатических диаминов.

В табл. 1 приведены исследованные системы и показана растворимость в этиловом спирте продуктов каждой из этих систем.

Таблица 1

Растворимость полиамидов различных систем подгруппы 1а в этиловом спирте

Соотношение исходных веществ*	Наименование исходных веществ **						
	АГ/ПГ	АГ/АзГ	АГ/СГ	СГ/АзГ	АГ/ЯГ	АГ/ГлГ	АГ/Пм
1,0/0,0	н ***	н	н	н	н	н	н
0,8/0,2	н	п	н	р	н	н	н
0,6/0,4	н	р	н	р	н	н	п
0,5/0,5	—	р	п	р	—	—	—
0,4/0,6	п	р	п	р	п	п	п
0,2/0,8	н	р	н	п	п	п	п
0,0/1,0	н	н	н	н	н	н	н

* Соотношения указаны в молях. В числителе и знаменателе указаны те же вещества, которые находятся в числителе и знаменателе в графе «Наименование исходных веществ».

** Сокращения обозначают: А — адипиновая кислота; Аз — азелаиновая кислота: Гл — глутаровая кислота: С — себациновая кислота; П — пробковая кислота; Пм — пимелиновая кислота; Я — янтарная кислота; Г — гексаметилендиамин.

*** н — нерастворяется; п — растворяется плохо; р — растворяется.

Все указанные в табл. 1 полиамиды хорошо растворяются в крезоле, феноле, серной и муравьиной кислотах. В этих растворителях трудно заметить разницу в растворимости исследованных продуктов. Что касается спирта, то в нем растворимость этих полиамидов значительно изменяется в зависимости от их состава. Наиболее высокой растворимостью отличаются продукты системы СГ—АзГ. Продукты системы АГ—АзГ растворяются несколько хуже. Еще хуже растворяются продукты системы АГ—

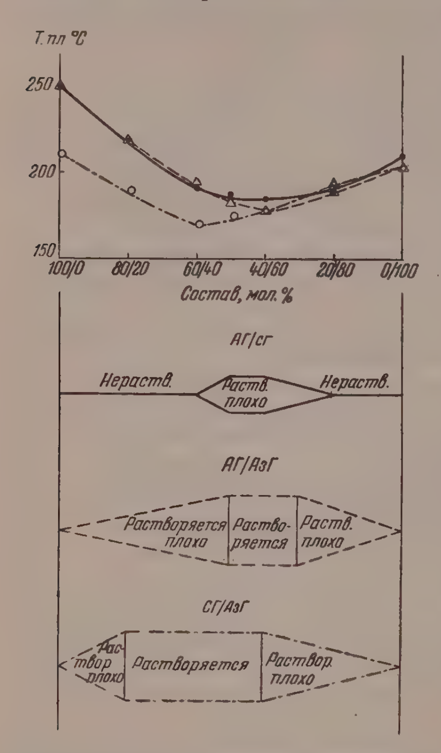
* Под компонентом мы понимаем полиамидообразующее исходное вещество; например соль диамина и дикарбоновой кислоты, аминокислота, лактам и т. п. Так, двухкомпонентными будут системы АГ—СГ или АГ — Кл. Однако благодаря наличию поликонденсационного равновесия, приводящего к обмену звеньев в процессе поликонденсации, такая система, как АГ—СФм, которая рассматривается нами как бинарная, на самом деле представляет АГ—СФм—АФм—СГ, что необходимо учитывать при более детальном рассмотрении подобных систем.

СГ. Продукты системы АГ—ПГ и системы АГ—ЯГ почти не растворяются в спирте.

На фиг. 1 показано, как изменяется растворимость полиамидов некоторых из исследованных систем в зависимости от состава смешанных полиамидов. Рассматривая каждую из этих систем, можно заметить, что между изменением температуры плавления продуктов и изменением растворимости их имеется четкая зависимость, которая заключается в том, что при уменьшении температуры плавления полиамида происходит увеличение растворимости. Поэтому в каждой из исследованных систем наибольшей растворимостью отличается продукт, имеющий наиболее низкую температуру плавления.

В табл. 2 для примера приведены данные о растворимости системы АГ—СГ в различных растворителях.

Если попытаться сравнивать исследованные нами растворители по интенсивности их растворяющей способности, то можно отметить следующий ряд, в котором растворители располагаются в порядке убывания ее: крезол, смесь этилового спирта с хлороформом, этиловый спирт, метилцеллозольв, этилцеллозольв. В хлороформе, бензоле, циклогексаноне эти полиамиды не растворяются.



Фиг. 1. Изменение растворимости в этаноле и температуры плавления полиамидов некоторых двухкомпонентных систем: ● — система АГ/СГ; Δ — система АГ/АзГ; ○ — система СГ/АзГ

В подгруппе полиамидов 1б, содержащей в своем составе остатки ε-аминокапроновой кислоты, были исследованы три системы: АГ—Кл, АзГ—Кл, СГ — Кл. В табл. 3 приведены данные о растворимости этих систем в этиловом спирте.

Как видно из данных табл. 3, смешаные полиамиды, содержащие в своем составе остатки ε-аминокапроновой кислоты, растворяются немного лучше, чем полиамиды предыдущей группы. Так же как и предыдущие по-

Таблица 2

Растворимость полиамидов системы СГ — АГ в различных растворителях

Соотношение исходных веществ в системе (СГ — АГ)	Т. пл. в °С	Растворимость в				
		этаноле	метилцеллозольве	этаноле+хлороформе	крезоле	бензоле
1,0—0,0	210—212	н	н	н	р	н
0,8—0,2	190—195	п	п	р	р	н
0,6—0,4	170—175	р	р	р	р	н
0,5—0,5	178—180	р	р	р	р	н
0,4—0,6	180—185	р	р	р	р	н
0,2—0,8	195—198	п	п	р	р	н
0,0—1,0	250—252	н	н	н	р	н

Таблица 3

Растворимость в этиловом спирте и температура плавления двухкомпонентных полиамидов, содержащих остатки ε-капролактама

Соотношение исходных веществ в *мол*	Наименование исходных веществ					
	АГ/Кл*		СГ/Кл		АзГ/Кл	
	растворимость	т. пл. в °С	растворимость	т. пл. в °С	растворимость	т. пл. в °С
1,0/0,0	н	250—252	н	210—212	н	205—208
0,8/0,2	п	220—205	п	195—200	р	180—187
0,6/0,4	р	190—196	р	178—185	р	155—160
0,5/0,5	р	180—190	р	170—174	р	135—140
0,4/0,6	р	170—177	р	160—165	р**	130—135
0,2/0,8	р***	165—173	р	153—158	р***	135—140
0,0/1,0	н	212—215	н	212—215	н	212—215

* Кл—ε-капролактам. ** 12%-ный раствор застудневает через 0,5 *ч*. *** 12%-ный раствор застудневает сразу по охлаждении.

лиамиды, они не растворимы в хлороформе и бензоле, хорошо растворяются в крезоле, хуже — в метиловом и этиловом спирте, метил- и этилцеллозольве; их спиртовые растворы, полученные при нагревании, после охлаждения быстро застудневают. Так, спиртовый раствор полиамида системы АГ—Кл, содержащего 0,8 *мол* частей ε-капролактама в макромолекуле, застудневает сразу после охлаждения, а раствор полиамида системы АГ—Кл, содержащего 0,6 *мол* частей ε-капролактама, застудневает уже только через 30 *мин* после охлаждения. Наибольшей растворимостью в этих системах также отличаются продукты, имеющие наиболее низкую температуру плавления.

В подгруппу 1в включены двухкомпонентные системы полиамидов, содержащих ароматические диамины. В табл. 4 приведены данные, характеризующие растворимость полиамидов таких систем.

Как видно из данных табл. 4, введение в молекулу полиамидов ароматических диаминов приводит к образованию продуктов с более низкой растворимостью, чем в случае полиамидов из алифатических диаминов. Все эти продукты полностью растворяются при нагревании лишь в крезоле, и в обычных органических растворителях нерастворимы. Некоторым исключением является система АГ—СФм, в которой имеются про-

Таблица 4

Растворимость в этиловом спирте и температура плавления полиамидов, содержащих остатки ароматических диаминов

Соотношение исходных веществ в *мол*	Наименование исходных веществ *											
	АГ/АТ		АГ/АФп		АГ/АФо		АГ/АФм		АГ/СФм		СГ/СФм	
	растворимость	т. пл. в °С	растворимость	т. пл. в °С	растворимость	т. пл. в °С	растворимость	т. пл. в °С	растворимость	т. пл. в °С	растворимость	т. пл. в °С
1,0/0,0	н	250—252	н	250—252	н	250—252	н	250—252	н	250—252	н	210—212
0,8/0,2	н	190—195	н	225—233	н	205—215	н	200—210	н	170—175	н	150—160
0,6/0,4	н	130—133	н	185—195	н	150—160	н	170—178	р	110—115	р	110—115
0,4/0,6	н	128—130	н	136—142	н	115—125	п	135—142	п	115—120	р	90—100
0,2/0,8	н	150—153	п	125—133	п	90—105	п	133—140	н	125—130	р	85—98
0,0/1,0	н	175—176	н	260—262	н	105—110	н	258—259	н	145—150	н	145—150

* Сокращения обозначают: Т — толуилендиамин-2,4; Фп—*p*-фенилендиамин; Фо — *o*-фенилендиамин; Фм — *m*-фенилендиамин.

дукты, растворимые в спирте, что объясняется тем, что они в сущности представляют четырехкомпонентные полиамиды. Это отражается также и на составе продукта с минимальной температурой плавления, ином, чем у остальных продуктов этой группы (см. табл. 4). (см. примечание к стр. 345).

Таблица 5

Растворимость в этиловом спирте и температура плавления полиамидов системы АГ — СГ — АзГ

№ по пор.	Соотношение исходных компонентов АГ—СГ—АзГ в вес. %	Т. пл. полимера в °С	Растворимость	
			концентрация в %	стабильность раствора
1	60÷20÷20	200—204	5	0
2	40—40—20	172—176	5	0
3	20—60—20	175—179	4	0
4	50—10—40	190—195	8	0
5	30—30—40	165—174	15	1
6	10—50—40	162—167	10	0
7	30—10—60	162—166	10	0
8	20—20—60	170—174	10	0
9	25—25—50	158—161	15	1
10	10—30—60	180—183	8	0
11	10—10—80	190—193	3	0

В этой группе также наблюдается обычная зависимость: лучшую растворимость имеют полиамиды с более низкой температурой плавления. Во второй группе смешанных полиамидов, содержащих в своем составе три компонента, были исследованы две подгруппы.

Следует отметить как общее правило, что растворимость полиамидов исследованных тройных систем обычно бывает выше растворимости двойных систем.

В подгруппе 2а нами была подробно исследована система, полученная из следующих трех солей: АГ—АзГ—СГ (табл. 5).

На фиг. 2 приведена диаграмма указанной тройной системы (см. также данные табл. 5), на которой указано, как влияет изменение количественного состава смешанных полиамидов на их температуру плавления, растворимость и свойства растворов. На диаграмме сплошной линией указана область продуктов, 8%-ные растворы которых быстро застудневают при охлаждении. Заштрихованная область включает продукты, 15%-ные растворы которых застудневают через час. Следует отметить, что растворимость продуктов по мере приближения к ограничивающим линиям становится все более похожей на растворимость соответствующих

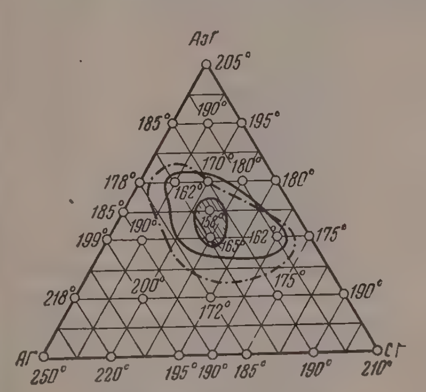
Таблица 6

Растворимость и температура плавления полиамидов систем АГ — АзГ — Кл и СГ — АзГ — Кл

№ по пор.	Соотношение исходных компонентов в вес. %	Система АГ — АзГ — Кл					Система СГ — АзГ — Кл				
		Т. пл. в °С	Растворимость в				Т. пл. в °С	Растворимость в			
			этаноле		метилцеллозольве			этаноле		метилцеллозольве	
			конц. в %	стабильность в часах	конц. в %	стабильность в часах		конц. в %	стабильность в часах	конц. в %	стабильность в часах
1	60—20—20	175—178	5	0,3	3	0	158—162	5	1	4	0
2	40—40—20	145—148	4	0,3	3	0	145—148	5	1	3	0,5
3	20—60—20	140—144	5	0,3	3	0	145—149	5	1	3	0,5
4	50—10—40	165—169	10	12	8	2	115—118	10	20	8	6
5	30—30—40	130—133	15	36	12	18	130—134	15	70	12	24
6	10—50—40	137—140	12	24	10	2	110—113	12	30	10	6
7	30—10—60	158—162	8	0,5	8	0	120—123	8	1	8	0,5
8	20—20—60	155—158	8	0,3	8	0	140—144	8	1	8	0,5
9	25—25—50	140—143	15	48	15	24	115—119	15	72	15	30
10	10—30—60	150—154	8	0,5	8	0	140—143	8	1	8	0,5
11	10—10—80	175—178	2	0	3	0	170—174	3	0	3	0

бинарных систем, рассмотренных ранее. Наиболее высокой же растворимостью отличаются продукты, находящиеся в центральных областях этой тройной диаграммы.

В подгруппе 2б, включающей тройные системы, полученные с участием ε-капролактама, были исследованы две системы: АГ—АзГ—Кл, АзГ—СГ—Кл, диаграммы которых изображены на фиг. 3 и 4 (табл. 6).



Фиг. 2. Растворимость и температуры плавления полиамидов системы АГ—СГ—АзГ: —·— т. пл. 170°; —— — продукты, дающие растворы 0,08 *г* в 1 *мл*, которые застудневают сразу по охлаждении; заштрихованная область — продукты, 15%-ные растворы которых застудневают через 1 *ч*

Фиг. 3. Растворимость и температуры плавления полиамидов системы СГ—АзГ—Кл: ——— т. пл. 145°; —·— т. пл. 170°; ——— продукты, дающие растворы 0,08 *г* в 1 *мл*, стабильные в течение 1 *ч*; заштрихованная область — продукты, 15%-ные растворы которых стабильны в течение 72 *ч*

Как видно из табл. 6 и диаграмм, система АзГ—СГ—Кл содержит в своем составе продукты, отличающиеся наиболее высокой растворимостью. Эти продукты на диаграмме находятся в заштрихованной области. Характерной особенностью их является не только хорошая растворимость в этиловом спирте, но и высокая стабильность спиртовых растворов. Так, на диаграмме фиг. 3 заштрихована область, включающая те продукты, которые дают 15%-ные спиртовые растворы, не застудневающие в течение 72 *ч*. В этой системе, так же как и во всех предыдущих, наиболее высокой растворимостью отличаются продукты с наиболее низкой температурой плавления.

Система АГ—АзГ—Кл тоже включает ряд продуктов, обладающих высокой растворимостью и дающих стабильные спиртовые растворы. На фиг. 4 заштрихована область, включающая смешанные полиамиды, 15%-ные спиртовые растворы которых не застудневают в течение 36 *ч*. Это представляет также большой интерес, так как стабильность этих растворов достаточно велика для обеспечения возможности практического использования их.

В подгруппе 3б, включающей четырехкомпонентные смешанные полиамиды, нами были исследованы некоторые случаи для системы АГ—СГ—АзГ—Кл. В табл. 7 приведены данные о растворимости продуктов системы АГ—АзГ—СГ—Кл.

Как видно из табл. 7, наиболее высокая растворимость наблюдается у продуктов, имеющих большое содержание ε-капролактама при уменьшении содержания соли АГ. Так, полиамиды № 7 и 8 дают 8%-ные растворы в этиловом спирте, которые не застудневают довольно долго. Интересно отметить, что эти продукты являются наиболее низкоплавкими для данной серии и, следовательно, отмеченное ранее соответствие между

Таблица 7

Растворимость смешанных полиамидов системы АГ—СГ—АзГ—Кл

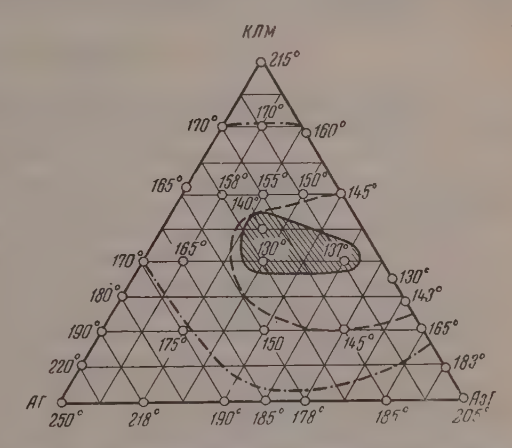
№ по пор.	Соотношение исходных веществ*	Т. пл. полиамида в °С	Растворимость в				
			этаноле	этаноле+хлороформ	метилцеллозольве	этилцеллозольве	хлороформе
1	1—1—1—1	120—125	8%-ный р-р застудневает по охлаждении	р	р	р	Набухает
2	1—1—2—1	140—144	п	п	р	р	»
3	1—1—2—2	140—143	р	р	р	р	»
4	2—1—2—2	145—150	р	р	р	р	»
5	1—1—2—3	130—134	р	р	р	р	»
6	2—1—2—3	148—150	р	р	р	р	»
7	1—1—1—4	110—115	8%-ный р-р застудневает через 24 ч	10%-ный р-р застудневает через 24 ч	8%-ный р-р застудневает через 8 ч	8%-ный р-р застудневает через 24 ч	»
8	1,21—1—1—2,8	110—115	8%-ный р-р застудневает через 10 ч	10%-ный р-р застудневает через 12 ч	8%-ный р-р застудневает по охлаждении	8%-ный р-р застудневает по охлаждении	»
9	1—1—1—6	125—130	р	р	р	п	»
10	2—1—1—8	145—152	п	р	р	п	»

* Соотношения указаны в молях в порядке АГ—СГ—АзГ—Кл.
** Стабильность раствора определялась для полимеров, обладающих наилучшей растворимостью.

растворимостью и температурой плавления наблюдается и в четырехкомпонентной системе.

В подгруппе 3в нами были исследованы некоторые случаи для систем АГ—СГ—Кл—АФм и АГ—СГ—Кл—СФм. В табл. 8 приведены характеристики растворимости этих систем.

Как видно из табл. 8, введение ароматического диамина в смешанные полиамиды указанного состава приводит к понижению их растворимости. причем одновременно с этим имеет место уменьшение стабильности растворов. Так, если 15%-ный раствор одного из наиболее растворимых полиамидов системы АГ—СГ—Кл (№ 1, табл. 8) не застудневает в течение 24 ч, то продукт этого же состава, содержащий, кроме указанных компонентов, еще 10% соли метафенилендиамина, застудневает сразу же после охлаждения. По мере увеличения содержания метафенилдиамина растворимость понижается. Полиамиды этой же системы, содержащие 60% соли метафенилендиамина, практически не растворяются в спирте.



Фиг. 4. Растворимость и температуры плавления полиамидов системы АГ—АзГ—Кл: — — — т. пл. 145°, —.— т. пл. 170°; заштрихованная область — продукты, 15%-ные растворы которых стабильны в течение 36 ч

Сопоставляя зависимость между растворимостью и составом в исследованных системах смешанных полиамидов, можно сделать вывод, что растворимость улучшается по мере увеличения дезорганизации строения макромолекулы полиамида. По-видимому, общей закономерностью является то, что наибольшей растворимостью отличаются продукты с наименее упорядоченным строением макромолекулы. При этом интересно от-

Таблица 8

Растворимость полиамидов систем АГ — СГ — Кл — АФм и АГ — СГ — Кл — СФм

№ по пор.	Содержание* в полиамиде Фм с эквимолекулярным количеством кислоты в %	Растворимость в							
		этаноле		этаноле + хлороформ		метилцеллозольве		крезоле	
		Название кислоты, добавляемой вместе с *m*-фенилендиамином							
		адипиновая	себациновая	адипиновая	себациновая	адипиновая	себациновая	адипиновая	себациновая
1	0	р	р	р	р	р	р	р/х**	р/х
2	5	р	р	р	р	р	р	р/х	р/х
3	10	р	р	р	р	р	р	р/х	р/х
4	20	р	р	р	р	п	р	р/н***	р/х
5	40	п	р	р	р	п	п	р/н	р/н
6	60	н	р	п	р	н	п	р/н	р/н
7	80	н	н	н	н	н	н	р/н	р/н

* Остальные компоненты системы брались в постоянном соотношении, т. е. АГ : СГ : Кл=2 : 1 : 2, а соли *m*-фенилендиамина с адипиновой или себациновой кислотой брались в переменных количествах по отношению к сумме первых трех компонентов.

** р/х — растворим на холоду.

*** р/н — растворим при нагревании.

метить влияние нечетных компонентов, среди которых особенно эффективной является азелаиновая кислота, введение которой в молекулу полиамида приводит к резкому увеличению растворимости и повышению устойчивости спиртовых растворов полиамидов. В противоположность этому введение в состав полиамидов ароматических диаминов приводит к понижению растворимости полиамидов. Во всех изученных системах полиамидов имеет место параллельное антибатное изменение температуры плавления и растворимости, причем наиболее растворимы продукты с более низкой температурой плавления.

ВЫВОДЫ

1. Исследована зависимость между растворимостью и составом смешанных полиамидов различного строения.
2. Показано, что растворимость смешанных полиамидов значительно возрастает по сравнению с однородными полиамидами, полученными из одного полиамидообразующего компонента.
3. Показано, что влияние состава полиамида на температуру плавления его выражено резче, чем на его растворимость.
4. Найдено, что для изученных серий полиамидов растворители располагаются по уменьшению их растворяющей способности в следующем порядке: фенолы, спирты, метилцеллозольв, этилцеллозольв.
5. Показано, что в каждой серии полиамиды, имеющие наименьшую температуру плавления, обладают наибольшей растворимостью, что связано с наличием в них наименее упорядоченной структуры.
6. Установлено, что введение ароматических компонентов в состав смешанного полиамида приводит к ухудшению растворимости получаемых продуктов.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
10. IX. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 163.
2. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 372.
3. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 551.
4. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 558.
5. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, ДАН 103, 623 (1955).
6. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, ДАН 103, 843 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 3

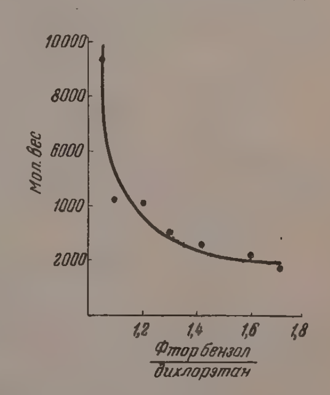
В. В. КОРШАК, Г. С. КОЛЕСНИКОВ и Л. С. ФЕДОРОВА

СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛОВ

СООБЩЕНИЕ 3. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ 1,2-ДИХЛОРЭТАНА С ФТОРБЕНЗОЛОМ

В ходе изучения поликонденсации ароматических углеводородов с дигалоидалканами в присутствии хлористого алюминия нами и Соболевой было найдено, что наличие в бензольном ядре одного заместителя, например, атома хлора [1] или метильной группы [2], затрудняет образование трехмерных продуктов поликонденсации. Было установлено, что различное влияние этих заместителей на склонность к образованию трехмерных продуктов поликонденсации обусловлено не размерами этих заместителей, а их ориентирующим влиянием, приводящим к образованию полимеров различного строения. Для выяснения влияния величины заместителя на склонность к образованию трехмерных продуктов при поликонденсации ароматического углеводорода с 1,2-дихлорэтаном нами было предпринято изучение поликонденсации 1,2-дихлорэтана с фторбензолом в присутствии хлористого алюминия. Так как по своим размерам атом фтора больше атома водорода и меньше атома хлора, то можно было ожидать, что атом фтора будет создавать меньшие пространственные препятствия при реакциях, чем атом хлора.

С целью выяснения влияния соотношения реагирующих веществ на течение процесса поликонденсации была проведена серия опытов, в которых количества фторбензола и хлористого алюминия, температура и продолжительность реакции оставались постоянными, а количество дихлорэтана изменялось. Методика проведения опытов была такая же, как и ранее [3], с той разницей, что после отгонки растворителя отгонялся под вакуумом дифтордифенилэтан и 2,4-бис-[β-(4-фторфенил)-этил-]фторбензол. Молекулярный вес продуктов поликонденсации определяли вискозиметрически. При вычислении молекулярного веса константу K_m принимали равной $1{,}8 \cdot 10^{-4}$. Результаты опытов показаны в табл. 1 и на фигуре, из которых следует, что уменьшение избытка фторбензола приводит к повышению молекулярного веса полимера, причем при избытке фторбензола в 5 мол. % образуется почти исключительно трехмерный неплавкий и нерастворимый полимер.



Ранее было показано, что образование трехмерных высокомолекулярных соединений при поликонденсации дихлорэтана с бензолом [3] происходит при избытке бензола в 20 мол. %, а при поликонденсации дихлорэтана с хлорбензолом [1] — при избытке хлорбензола в 1 мол. %. Таким образом, фторбензол занимает промежуточное положение между бензолом и хлорбензолом. Поскольку атом фтора по своим размерам занимает промежуточное положение между атомами водорода и хлора,

то можно сказать, что склонность к образованию трехмерных полимеров при поликонденсации монозамещенных производных бензола с дихлорэтаном тем больше, чем меньше величина заместителя. Увеличение избытка фторбензола в реакционной смеси приводит к повышению выхода

Таблица 1

Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с фторбензолом (хлористого алюминия 10 мол. % от фторбензола; продолжительность реакции 4 *ч*)

Молярное соотношение фторбензол : : дихлорэтан	Выход в % от теорет.		Концентрация раствора поли (фторфенилен) этила в бензоле в *г*/100 *мл*	Удельная вязкость раствора поли (фторфенилен) этила	Молекулярный вес поли (фторфенилен) этила
	дифтордифенилэтан	поли(фторфенилен) этил			
1,05	—	96,7*	3,708**	0,506	9330
1,10	5,3	75,6	2,986	0,186	4250
1,19	8,6	71,2	3,693	0,226	4190
1,30	8,2	85,1	2,018	0,088	3000
1,41	8,0	74,8	2,665	0,090	2570
1,60	12,4	73,2	2,854	0,089	2130
1,70	17,9	75,6	3,944	0,103	1770

* Из них 10,1% линейного полимера и 86,6% трехмерного полимера.
** Линейного полимера.

продукта начальной стадии поликонденсации (дифтордифенилэтана) и к уменьшению молекулярного веса полимера. Выход полимера при взятых соотношениях «фторбензол : дихлорэтан» остается постоянным.

Ранее было показано [1,3], что концентрация катализатора при поликондесации дихлорэтана с ароматическими углеводородами оказывает влияние на выход и молекулярный вес полимера. С целью выяснения влияния концентрации катализатора на течение процесса поликонденсации

Таблица 2

Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с фторбензолом (фторбензол : дихлорэтан = 1,19 : 1; продолжительность реакции 4 *ч*, температура 100°)

Концентрация $AlCl_3$ в мол % от фторбензола	Получено в % от теорет.		Концентрация раствора полимера в бензоле в *г*/100 *мл*	Удельная вязкость раствора полимера в бензоле при 20°	Молекулярный вес поли (фторфенилен) этила
	дифтордифенилэтана	доли (фторфенилен) этила			
1,0	5,5	28,7	2,954	0,099	2 290
2,0	7,5	48,1	2,226	0,090	2 760
4,0	4,0	69,2	1,901	0,185	6 670
6,0	—	94,5*	3,728	0,655	12 050
8,0	5,5	77,0	2,917	0,201	4 680
10,0	8,6	71,2	3,639	0,226	4 190
12,0	6,6	66,3	2,205	0,097	3 000

* Из них 41,1% линейного полимера и 53,4% трехмерного.

фторбензола с дихлорэтаном была проведена серия опытов, в которых количества фторбензола и дихлорэтана, температура и продолжительность реакции оставались постоянными, а концентрация хлористого алюминия изменялась. Результаты этих опытов приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что при низких концентрациях катализатора поликонденсация фторбензола с дихлорэтаном хотя и происходит, но выход

продуктов реакции невелик и молекулярный вес мал. С повышением концентрации хлористого алюминия выход и молекулярный вес полимера возрастают и достигают максимума при концентрации катализатора в 6 мол. % от фторбензола, причем, наряду с растворимым полимером, образуется и продукт трехмерного строения. Дальнейшее увеличение концентрации катализатора приводит к резкому понижению молекулярного веса. Выход полимера также понижается, но в меньшей степени.

Помимо изучения закономерностей процесса поликонденсации дихлорэтана с фторбензолом было предпринято исследование строения продуктов реакции. Низкомолекулярными продуктами этой реакции могут быть изомерные дифтордифенилэтаны и бис-[(фторфенил) этил] фторбензолы. Дифтордифенилэтан был перегнан еще раз и кипел при 95—96° (2 *мм*). Молекулярный вес, определенный криоскопически, 210; 212,5, что хорошо согласуется с вычисленным молекулярным весом, равным 218,24.

Найдено %: C 77,34; 77,20; H 5,56; 5,51; F 16,81; 16,71
$C_{14}H_{12}F_2$. Вычислено %: C 77,06; H 5,54; F 17,40

При окислении дифтордифенилэтана азотной кислотой уд. веса 1,1 в автоклаве при 200° в течение 5 *ч* была получена кислота с т. пл. 173°. Из описанных в литературе фторбензойных кислот ближе всего подходит к полученной нами кислоте *p*-фторбензойная кислота, плавящаяся при 182° [4]. Таким образом, дифтордифенилэтан, образующийся при поликонденсации фторбензола с дихлорэтаном, является *p,p'*-дифтордифенилэтаном, содержащим, по-видимому, примеси и других изомеров.

Бис-(фторфениленэтил)фторбензол перегонялся при 120—121° (2 *мм*); его молекулярный вес, определенный криоскопически, равен 338,3; 335,4, что согласуется с вычисленным молекулярным весом, равным 340,37.

Найдено %: F 16,74; 16,64
$C_{22}H_{19}F_3$. Вычислено %: F 16,75

При окислении бис-(фторфениленэтил)фторбензола азотной кислотой в автоклаве при 200° было получено небольшое количество фторбензолдикарбоновой кислоты с т. пл. 300° и смесь *o*- и *p*-фторбензойных кислот с т. пл. 119 и 180°. По литературным данным, т. пл. 120 и 182° соответственно. Смешанная проба кислоты с т. пл. 119° с бензойной кислотой показала сильную депрессию температуры плавления, и, следовательно, эта кислота не является бензойной кислотой.

Найдено %: F 10,64; 10,86
$C_8H_5O_4F$. Вычислено %: F 10,32

Из-за небольших количеств этих кислот они ближе не исследовались.

Высокомолекулярный продукт поликонденсации, от которого были отогнаны дифтордифенилэтан и бис-[(фторфенил)этил]фторбензол, дополнительной обработке не подвергался.

Найдено %: C 78,72; 78,90; H 5,89; 5,90; F 15,06; 15,27
C_8H_7F. Вычислено %: C 78,69; H 5,76; F 15,55

Для выяснения строения поли-(фторфенилен)этила он был подвергнут деструктивному окислению азотной кислотой уд. веса 1,1 в автоклаве при 200°. В результате окисления полимера получена фторбензолдикарбоновая кислота с т. пл. 300°; диметиловый эфир ее плавится при 78—79°, молекулярный вес, определенный титрованием 0,1 *N* раствором NaOH, равен 183,8; 186,0, вычисленный *M* равен 184,17.

Найдено %: F 10,08; 10,24
$C_8H_5O_4F$. Вычислено %: F 10,32

Найдено %: C 56,16; 56,13; 3,89 H; 3,99; F 9,01; 8,74
$C_{10}H_9O_4F$. Вычислено %: C 56,61; H 4,27; F 8,96

В литературе фторбензолдикарбоновые кислоты (кроме 4-фторфталевой) и их эфиры не описаны. Для определения строения фторбензолдикарбоновой кислоты, полученной при окислении бис-[(фторфенил)этил]фторбензола и поли-(фторфенилен)этила (смешанная проба кислот не дала депрессии температуры плавления), была синтезирована фторбензолдикарбоновая кислота из 2,4-ксилидина. Через диазосоединение из 2,4-ксилидина был получен 2,4-диметилфторбензол с т. кип. 140°; d_{20}^{20} 0,998; n_D^{20} 1,490; найдено *MR* 35,89; вычислено *MR* 35,44

Найдено %: F 15,46; 15,24
C_8H_9F. Вычислено %: F 15,33

Окислением 2,4-диметилфторбензола перманганатом калия в щелочной среде получена 2,4-фторбензолдикарбоновая кислота с т. пл. 300—301°. Молекулярный вес этой кислоты, определенный титрованием 0,1 *N* NaOH, равен 184,0; 184.8, что хорошо согласуется с вычисленным молекулярным весом, равным 184,13. Диметиловый эфир этой кислоты плавится при 79°.

Найдено %: F 10,54; 10,58
$C_8H_5O_4F$. Вычислено %: F 10,32

Найдено %: C 56,22; 56,08; H 3,57; 3,56; F 8,91; 8,79
$C_{10}H_9O_4F$. Вычислено %: C 56,61; H 4,27; F 8,96

Смешанная проба кислот, полученных окислением 2,4-диметилфторбензола и окислением высокомолекулярного продукта поликонденсации фторбензола с дихлорэтаном, депрессии температуры плавления не дает и плавится при 296—297°. Смешанная проба диметиловых эфиров этих кислот плавится при 75°.

На основании строения дикарбоновой кислоты, полученной в результате окисления продукта поликонденсации фторбензола с 1,2-дихлорэтаном в присутствии хлористого алюминия, можно считать, что элементарное звено полимера имеет следующее строение

F —⟨benzene ring⟩— CH_2CH_2—

Таким образом, строение продукта поликонденсации фторбензола с дихлорэтаном такое же, как и строение продукта поликонденсации хлорбензола с дихлорэтаном [1] и его можно назвать поли(4-фтор-1,3-фенилен)-этилом.

ВЫВОДЫ

1. Изучен процесс поликонденсации 1,2-дихлорэтана с фторбензолом в присутствии хлористого алюминия и определены основные закономерности этого процесса.
2. Определено строение основного звена продукта поликонденсации фторбензола с 1,2-дихлорэтаном.
3. Впервые синтезированы 2,4-диметилфторбензол, 2,4-фторбензолдикарбоновая кислота и ее диметиловый эфир.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
9. X. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 359.
2. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 365.
3. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 597.
4. Словарь органических соединений, ИЛ, 1949, т. 2, стр. 71.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 3

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. Г. ДАЦКО и А. Д. СЕМЕНОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ПРИ ПОМОЩИ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ФОСФОРНОМОЛИБДЕНОВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ БУТИЛОВЫМ СПИРТОМ

При гидрохимических исследованиях, связанных с изучением биологической продуктивности водоемов, большой интерес представляет определение в природных водах биогенных элементов, в том числе соединений фосфора. Вместе с тем распространенный в гидрохимической практике метод определения фосфора по Дениже — Аткинсу в ряде случаев не обеспечивает достаточно точных и надежных результатов. Это прежде всего относится к определению фосфора в водах, содержащих окрашенные органические вещества, взвешенные вещества, а также в водах с повышенной минерализацией. Некоторое неудобство колориметрирования создает быстрое уменьшение интенсивности окраски фосфорномолибденового восстановленного комплекса в водном растворе, причем при определении валового содержания фосфора в водах с повышенным содержанием взвешенных веществ окраска ослабляется настолько быстро, что в ряде случаев колориметрирование становится невозможным.

Предлагаемый метод в значительной мере лишен указанных выше недостатков и может применяться в тех случаях, когда определение, по Дениже — Аткинсу, оказывается затруднительным или невозможным. В основу метода принято экстрагирование фосфорномолибденовой гетерополикислоты нормальным или изобутиловым спиртом с последующим восстановлением ее в спиртовой среде раствором хлористого олова и фотометрированием или визуальным колориметрированием.

Таблица 1

Определение фосфатов в стандартных растворах с различной минерализацией

Взято в P *мг/м³*	Добавляемая соль	Минерализация в *г/л*	Найдено фосфатов в P *мг/м³*	
			методом Дениже — Аткинса	экстрагированием
50	NaCl	5	43	48
50	NaCl	10	39	48
50	NaCl	20	37	48
50	NaCl	35	35	47
50	NaCl	50	34	49
50	NaCl	75	32	48
25	$(NH_4)_2SO_4$	10	28	24
25	$(NH_4)_2SO_4$	25	29	24
25	$(NH_4)_2SO_4$	35	31	24
25	$(NH_4)_2SO_4$	50	34	27
25	$(NH_4)_2SO_4$	75	36	26

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение фосфора производится следующим образом. В делительную воронку на 250 *мл* помещается 100 *мл* исследуемого раствора, прибавляется 2 *мл* обычного сульфомолибденового реактива и 25 *мл* н.бутилового или изобутилового спирта. Смесь энергично встряхивается в течение 1 *мин*. После полного расслоения спиртовый слой отделяется, доводится до 25 *мл* спиртом, к нему прибавляется 5—6 капель раствора хлористого олова (40—50 *мг* олова растворяется в 2—3 *мл* концентрированной соляной кислоты, и раствор разбавляется до 10 *мл* дистиллированной водой) и спустя 10—15 *мин* производится фотометрирование с красным светофильтром. При визуальном колориметрировании отделенный спиртовой слой доводится спиртом до 50 *мл*, и колориметрирование производится в узких цилиндрах. Содержание фосфатов определяется по калибровочной кривой, полученной аналогичным способом. При этих условиях извлекается до 97—98% фосфатов, что было проверено путем экстрагирования ортофосфорной кислоты, меченной P^{32} из различных образцов природной воды и стандартных растворов, причем степень экстракции оказалась практически одинаковой для вод с различной минерализацией. Это позволяет пользоваться калибровочной кривой для определения фосфатов не только в пресных, но и в минерализованных пробах без введения поправки на степень экстракции.

Спиртовые растворы фосфорномолибденового восстановленного комплекса в пределах содержания фосфора от 0 до 100 μ*г/л* сохраняют линейную зависимость между

концентрацией фосфатов и величиной светопоглощения, причем окраска комплекса в спиртовой среде значительно более устойчива, чем в водной. Развиваясь в течение первых 10—15 мин., она затем остается практически постоянной более полутора часов.

Одним из преимуществ данного метода перед методом Дениже — Аткинса является возможность определения фосфора в водах с повышенной минерализацией бевведения солевых поправок. В табл. 1 приведено несколько примеров параллельного определения фосфатов в присутствии различных количеств хлорида натрия и сульфата аммония.

При помощи экстрагирования удается точнее определять содержание валового фосфора в природных водах. Нужно отметить, что при определении общего содержания фосфора в результате прибавления для сожжения серной кислоты и последующей нейтрализации ее аммиаком создается минерализация пробы $\sim 50^0/_{00}$, влияние которой на окрашивание исследуемых проб не учитывается. В табл. 2 приведены результаты параллельных определений общего содержания фосфора методом Дениже — Аткинса и при помощи экстрагирования.

Таблица 2

Результаты определения общего содержания фосфора двумя методами

Исследуемый раствор	Найдено в $мг/м^3$		Исследуемый раствор	Найдено в $мг/м^3$	
	методом Дениже—Аткинса	экстрагированием		методом Дениже—Аткинса	экстрагированием
Вода р. Дона	97	80	Вода Азовского моря		
			3 проба	39	29
Вода р. Волги	31	22	4 проба	73	61
Вода Азовского моря			5 проба	50	34
1 проба	91	59	6 проба	55	46
2 проба	60	39	Вода Таганрогского залива		
			1 проба	92	55
			2 проба	64	48

Данные, приведенные в табл. 1 и 2, дают основание полагать, что при определении общего содержания фосфора методом Дениже — Аткинса получаются несколько завышенные результаты.

При определении общего содержания фосфора в водах, содержащих повышенные количества взвешенных веществ, колориметрирование в ряде случаев оказывается невозможным вследствие быстрого уменьшения интенсивности окраски фосфорномолибденового восстановленного комплекса в водном растворе, в то время как определение при помощи экстрагирования дает удовлетворительные результаты.

ВЫВОДЫ

1. Экстрагированием фосфатов в виде фосфорномолибденовой гетерополикислоты при определении фосфора в природных водах исключается необходимость введения солевых поправок.

2. Метод экстрагирования возможно использовать в тех случаях, когда определение фосфатов в природных водах невозможно методом Дениже — Аткинса.

3. При определении общего содержания фосфора методом экстрагирования достигается бо́льшая точность, чем методом Дениже — Аткинса.

Гидрохимический институт
Академии наук СССР

Поступило
27. IX. 1957

Г. Н. НЕЧИПОРЕНКО

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТНЫХ ИОНОВ МЕТОДОМ ПРЯМОГО ТИТРОВАНИЯ АЗОТНОКИСЛЫМ СВИНЦОМ С ДИТИЗОНОМ В КАЧЕСТВЕ ИНДИКАТОРА

В объемных методах определения SO_4^{2-} и особенно в методах прямого титрования соли свинца в качестве осадителя обладают рядом преимуществ перед солями бария, так как на ионы свинца имеются аналитические реагенты (дитизон, дифенилкарбазон, диметилглиоксим, ализарин, карминовая кислота и др.), значительно более чувствительные и специфичные, чем реагенты на ионы бария (родизоновокислый натрий, ализарин). Растворимость же $PbSO_4$ может быть значительно снижена добавкой 30—40% спирта или ацетона.

В настоящей работе предлагается метод определения SO_4^{2-} путем прямого титрования азотнокислым свинцом с дитизоном в качестве индикатора. Дитизон является слабой двухосновной кислотой, диссоциирующей по схеме [1]:

$$\begin{matrix} NH - NH - C_6H_5 \\ C{=}S \\ N = N - C_6H_5 \end{matrix} \rightleftarrows \left[\begin{matrix} NH - N - C_6H_5 \\ C{=}S \\ N = N - C_6H_5 \end{matrix}\right]^- + H^+ \rightleftarrows \left[\begin{matrix} N - N - C_6H_5 \\ C{=}S \\ N = N - C_6H_5 \end{matrix}\right]^{2-} + 2H^+$$

Если для кратности дитизон обозначить как DH_2, то можно записать:

$$DH_2 \rightleftarrows DH^- + H^+ \rightleftarrows D^{2-} + H^+$$

Ионы свинца реагируют с дитизоном с образованием внутрикомплексного соединения яркокрасного цвета [2, 3]

$$Pb^{2+} + 2DH^- \rightleftarrows Pb(DH)_2$$

Из приведенных уравнений следует:

$$K^1_{DH_2} = \frac{[DH^-][H^+]}{[DH_2]}, \qquad (1)$$

$$K_{Pb(DH)_2} = \frac{[Pb^{2+}][DH^-]^2}{[Pb(DH)_2]}, \qquad (2)$$

Таблица 1

Допустимые концентрации кислоты

Концентрация титрованного раствора $Pb(NO_3)_2$ в *г-экв/л*	0,1	0,05	0,025	0,01	0,005
Предельно допустимые концентрации HCl в *г-экв/л*	0,002—0,005	0,001—0,004	0,0005—0,0003	0,0003—0,0006	0,0002—0,0004

Таблица 2

Оптимальные условия для титрования

Концентрация		Объем пробы в *мл*	Добавлять *мл*		Емкость бюретки в *мл*	Цена деления в *мл*
SO_4^{2-} в исследуемом растворе в *мг/л*	титрованного раствора $Pb(NO_3)_2$ в *г-экв/л*		ацетона	0,1 *N* HCl		
500 и выше	0,1	10—20	8—15	1—3	25	0,05
100—5000	0,025	5—10	5—10	0,2—0,5	10	0,02
50—2000	0,01	5—10	6—12	0,08—0,1	5	0,02
25—500	0,005	2—5	5—10	0,05—0,1	2	0,01

Таблица 3

Сравнительные величины определения содержания SO_4^{2-} весовым и предлагаемым объемным методом

Наименование объекта	Найдено SO_4^{2-} в *мг/л*		Отклонения		Содержание главнейших ионов				
	объемн. методом	весовым методом	в *мг/л*	в %	Cl^-	$HCO_3^- + CO_3^{2-}$	$Na^+ + K^+$	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Озеро Балхаш	966	959	+7	0,8	—	—	—	—	—
Река Донец	240	242	—2	0,8	—	—	—	—	—
Река Егорлык	117,1	116,5	+0,6	0,5	—	—	—	—	—
Веселовское водохранилище	346,5	349	—2,5	0,7	—	—	—	—	—
Пролетарское водохранилище	497,1	501,9	—4,8	1,0	—	—	—	—	—
Минеральная вода Ново-Ижевского источника	4050	4040	+10	0,25	4210	70	—	—	520
Минеральная вода баталинская	10,62 *г/кг*	10,46 *г/кг*	+0,160 *г/кг*	1,5	0,931	—	3,140	1,530	0,419
Минеральная вода Серноводского источника	1282	1296	—14	1,2	467	—	1351	30	40
Минеральная вода смирновская	709	706	+3	0,4	235	1156	626	40	262
Минеральная вода славяновская	776	781	—5	0,6	280	1310	670	—	297
Минеральная вода миргородская	183	186	—3	1,7	1180	—	960	180	32
Нормальная морская вода	2,646 *г/кг*	2,658 *г/кг*	—0,012 *г/кг*	0,5	19,372 *г/кг*				
Почвенная вытяжка	760,9	768,5	—7,6	1,0	—	—	—	—	—
Азовская оросительная система. Буровая скважина	4395	4343	+52	1,2	—	—	—	—	—

где $K^1_{DH_2}$ — первая константа диссоциации дитизона, а $K_{Pb(DH)_2}$ — константа нестойкости дитизоната свинца. Решая уравнения (1) и (2,) получим:

$$[Pb(DH)_2] = \frac{(K^1_{DH_2})^2}{K_{Pb(DH)_2}} \frac{[DH_2]^2 [Pb^{2+}]}{[H^+]^2}. \qquad (3)$$

Для снижения растворимости сульфата свинца был применен 30—30%-ный водный раствор ацетона.

Из уравнения (3) видно, что избыточное количество ионов свинца, необходимое для создания концентрации дитизоната свинца, улавливаемой визуально, пропорционально квадрату концентрации водородных ионов.

Предельно допустимые концентрации кислоты, приведенные в табл. 1, зависят от концентрации применяемого раствора $Pb(NO_3)_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика определения SO_4^{2-} в растворах K_2SO_4, Na_2SO_4, $MgSO_4$ и в природных водах. Вначале подбираются оптимальные условия титрования (табл. 2), обеспечивающие достаточную точность определения. Если концентрации SO_4^{2-} в исследуемой пробе неизвестна даже приблизительно, следует применить 0,025 *N* раствор $Pb(NO_3)_2$ и сделать приближенное определение. К требуемому объему исследуемого раствора добавляется в соответствующем количестве (табл. 2) ацетон и кислота, затем 10 капель индикатора (насыщенный раствор дитизона в 100% ацетоне), и проба титруется раствором азотнокислого свинца до перехода окраски из ярко-зеленой в красную.

Предлагаемым методом можно определять содержание SO_4^{2-} с точностью до 1—2%. В случае превышения содержания Cl^- над SO_4^{2-} большем, чем в 7 раз, точность снижается до 3—4%. Ионы кальция даже в количестве в 3 раза меньшем чем сульфаты (по весу), мешают определению и должны быть удалены катионированием. Допустимо присутствие Cu^{2+} до 2 *мг/л*, Co^{2+} до 5 *мг/л*, Zn^{2+} до 20 *мг/л*, Ni^{2+} до 40 *мг/л*, Fe^{3+} до 100 *мг/л* и Mn^{2+} до 2000 *мг/л*. Hg^{2+} и Ag^+ мешают даже при концентрации 0,1 *мг/л*. При определении сульфатов в природных водах необходимо предварительно исследуемую воду нейтрализовать 0.05 *N* HNO_3 по дифенилкарбазону. После нейтрализации пробы поступают так же, как при титровании растворов сульфатов.

Предлагаемый метод дает возможность быстро и точно определять сульфаты в природных водах, в составе которых мешающие определению соединения содержатся в допустимых количествах. Присутствие больших количеств растворенных органических веществ затрудняет определение. В водах с относительно постоянным соотношением между главнейшими ионами, например в морской и океанской воде, можно определять сульфаты с точностью до 0,5%, с применением стандартов и введением постоянных поправок на содержание хлора.

В табл. 3 сравниваются результаты определений SO_4^{2-} в различных образцах природных вод, полученные объемным и весовым методом ($BaSO_4$).

ВЫВОДЫ

1. Предложен новый метод объемного определения сульфатных ионов, простой в выполнении и пригодный для экспедиционных условий.
2. Метод дает возможность определять в пробе от 50 до 0,5 *мг* сульфатных ионов с точностью 1—2%.
3. Метод пригоден для быстрого и точного определения сульфатов в природных водах, если количество хлоридов не превышает более чем в 7 раз количество сульфатов, а кальция не более, чем $^1/_3$ по отношению к SO_4^{2-}.

Гидрохимический институт
Академии наук СССР

Поступило
7. X. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Вознесенский, Внутрикомплексные соединения и их значение для аналитической химии, ГОНТИ, 1938, стр. 109—114.
2. Frank J. Welcher, Organic Analytical Reagents, N. Y., 1947, стр. 468, 469.
3. P. A. Clifford, J. Assn. Official Agr. Chem., 1943, стр. 26—53.

Д. Н. КУРСАНОВ и Н. К. БАРАНЕЦКАЯ

γ-БЕНЗИЛПИРИДИНИЙ-N-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛИД

о последнего времени были описаны три представителя нового класса биполярных соединений, содержащих отрицательно заряженную циклопентадиениленовую группу [1—3], называемых циклопентадиенилидами. Недавно мы получили [4] N-бензилпиридиний-γ-циклопентадиенилид (I), относящийся также к этому классу,

$$C_6H_5{-}CH_2{-}\overset{+}{N}C_5H_4{-}C_5H_4^{-}\ \text{(I)};\qquad C_5H_4^{-}{-}\overset{+}{N}C_5H_4{-}CH_2{-}C_6H_5\ \text{(II)}$$

но отличающийся от ранее известных представителей тем, что у него ониевый атом и отрицательно заряженная группировка не связаны друг с другом непосредственно.

Нам казалось интересным получить изомерный ему γ-бензилпиридиний-N-циклопентадиенилид (II), у которого, в противоположность илиду (I), аммониевый азот находится в непосредственной связи с отрицательно заряженной группой, и сопоставить

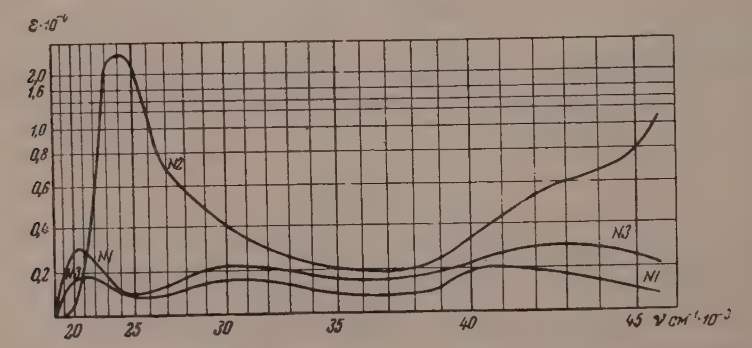
$$C_5H_4^{-}{-}\overset{+}{N}C_5H_5\ \text{(III)}$$

свойства этих илидов. Для получения γ-бензилпиридиний-N-циклопентадиенилида (II) мы воспользовались тем же методом, которым Ллойд и Смизум [2] получили пиридинийциклопентадиенилид (III)

Для этого мы ввели в реакцию дибромциклопентен с γ-бензилпиридином и полученный продукт обработали щелочью. Полученный таким образом γ-бензилпиридиний-N-циклопентадиенилид (II), как оказалось, обладает всеми характерными свойствами илидов. Однако все же по своим свойствам он гораздо ближе с (III), чем со своим изо-

$$C_5H_6Br_2 \xrightarrow{NC_5H_4{-}CH_2{-}C_6H_5} \left[C_5H_5{-}\overset{+}{N}C_5H_4{-}CH_2{-}C_6H_5\ Br^{-}\right] \xrightarrow{NaOH} C_5H_4^{-}{-}\overset{+}{N}C_5H_4{-}CH_2{-}C_6H_5\ \text{(II)}$$

мером (I). В частности, кривые поглощения в ультрафиолетовой области веществ (II) и (III) имеют одинаковый вид и почти налагаются друг на друга, а кривая поглощения вещества (I) заметно от них отличается.



Ультрафиолетовый спектр поглощения *1* — пиридинийциклопентадиенилида; *2* — N-бензилпиридиний-γ-циклопентадиенилида; *3* — γ-бензилпиридиний-N-циклопентадиенилида. Вещества снимались в этаноле в толщине слоя 0,5 *см* и $C_M = 1\cdot10^{-4}$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Раствор 4,1 *г* (0,06 *мол*) циклопентадиена в 5 *мл* хлороформа обработали 9,9 *г* (0,06 *мол*) брома в 5 *мл* хлороформа. Бромирование производили в азоте при—50—40° [4]. Образовавшийся дибромциклопентадиен разбавили хлороформом (12 *мл*) и прибавили 21,1*г* (0,12 *мол*) γ-бензилпиридиния * (т. пл. пикрата 137—138°). Реакция протекала с выделением тепла, вследствие чего в течение нескольких часов колбу охлаждали, поддерживая в ней температуру 25°. Затем реакционную смесь оставили на двое суток при комнатной температуре. Продукты реакции обработали 15%-ным раствором едкого натра (34 *мл*), и выпавший осадок отфильтровали, промыли водой, спиртом и эфиром. После нескольких перекристаллизаций из бензола выделили блестящие кристаллы медно-красного цвета, которые темнели при 100° и не плавились при нагревании до 250°, выход 1,8 *г*, что составляет 12,4% от теорет.

Найдено %: C 87,60; 87,42; H 6,57; 6,49; N 6,16; 5,97
$C_{17}H_{15}N$. Вычислено %: C 87,52; H 6,48; N 6,01

Измерение ультрафиолетовых спектров было проведено И. Я. Качкуровой в лаборатории И. В. Обреимова, которым мы выражаем глубокую благодарность.

ВЫВОДЫ

Синтезирован γ-бензилпиридиний-N-циклопентадиенилид и установлено, что он очень близок по свойствам к пиридинийциклопентадиенилиду и значительно отличается от своего структурного изомера N-бензилпиридиний-γ-циклопентадиенилида.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
12. X. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. E. Doering, C. H. De-Puy, J. Am. Chem. Soc. **75**, 5955 (1953).
2. D. Lloyd, J. S. Sneezum, Chem. Ind. **39**, 1221 (1955).
3. F. Ramirez, S. Levy, J. Org. Chem. **21**, 488 (1956); J. Am. Chem. Soc. **79**, 67 (1957).
4. Д. Н. Курсанов, Н. К. Баранецкая и В. Н. Сеткина, ДАН **113**, 116 (1957).
5. А. Е. Чичибабин, О продуктах действия галоидных соединений на пиридин и хинолин, М., 1902.

И. А. ШИХИЕВ, Л. А. КАЮТЕНКО и Э. ЛУКЕВИЦ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 9. СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ ГЛИКОЛЕЙ ДИАЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

Настоящее исследование является дальнейшим развитием химии третичных ацетиленовых спиртов [1], содержащих в своем составе кремний [2—6]. В предыдущих наших исследованиях были изучены и показаны пути синтеза и превращений одно-

Таблица

№ по пор.	Формула вещества	Т. пл. в °С	Найдено в %			Вычислено в %		
			C	H	Si	C	H	Si
1	$(CH_3)(C_2H_5)Si(C\equiv C-C(CH_3)_2-OH)_2$	80,5—81,5	65,35 65,32	9,36 9,37	11,64 11,35	65,49	9,3	11,7
2	$(CH_3)(C_3H_7)Si(C\equiv C-C(CH_3)_2-OH)_2$	78—79	66,28 66,42	9,38 9,29	11,04 11,22	66,62	9,58	11,12

* γ-Бензилпиридин был получен по методу Чичибабина [5] нагреванием при 270° в автоклаве смеси йодистого бензила с пиридином. Образовавшуюся смесь α- и γ-изомеров разделяли дробным осаждением пикратов этих оснований.

атомных [4], двуатомных [7, 2] и трехатомных [6] третичных непредельных кремнеорганических спиртов ацетиленового ряда. В данной работе описываются два представителя смешанных диацетиленовых гликолей, которые получены по следующей схеме:

$$(CH_3)_2C(OMgBr)-C\equiv CMgBr \xrightarrow{RR'SiCl_2} HO\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-C\equiv C-\overset{R}{\underset{R'}{Si}}-C\equiv C-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}OH,$$

где $R = CH_3$; $R' = C_2H_5$; C_3H_7.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез ди-(диметилацетиленил-γ-гидрокси) метилэтилсилана. К реактиву Гриньяра, приготовленному из 48,6 *г* Mg и 218 *г* C_2H_5Br, при перемешивании и охлаждении, по каплям, добавлялось 84 *г* диметилацетиленилкарбинола в течение 3 *ч*. На следующий день при перемешивании и охлаждении прибавлялось 71 *г* (0,5 *мол*) метилэтилдихлорсилана. После 4-часового перемешивания реакционная смесь оставлена на ночь. На следующий день комплекс разлагался 10—15%-ной соляной кислотой. Водный слой отделялся от эфирного, последний трижды промывался водой. После отгонки эфира остаток перекристаллизован из бензола; т. пл. 80,5—81,5°.

По этой методике проведен еще один синтез, который привел к получению соответствующего кремнеорганического диацетиленового гликоля, константы которого приведены в таблице.

Аналогичным путем нами совместно с Джафаровым разработан способ получения кремнеорганических спиртов исходя из первичных и вторичных ацетиленовых спиртов и хлорсиланов, о чем будет сообщено в следующей статье.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и впервые описаны два представителя смешанных гликолей ацетиленового ряда, т. е. ди-(диметилацетиленил-γ-гидрокси)метилэтил- и метилпропилсиланы.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12. X. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Фаворский, пат. 31016 от. 11. VII. 1932.
2. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев и Н. В. Комаров, ДАН 109, 344 (1956).
3. И. А. Шихиев, М. Ф. Шостаковский и Н. В. Комаров, ДАН Азерб. ССР, № 8, 12, 553 (1956).
4. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев и Н. В. Комаров, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1271.
5. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев и Н. В. Комаров, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 12, 1493.
6. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев и Н. В. Комаров, ДАН Азерб. ССР, № 3, 277 (1957).
7. И. А. Шихиев и Л. А. Каютенко, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 991.

И. Н. НАЗАРОВ и М. В. МАВРОВ

ДЕГИДРАТАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ КАРБИНОЛОВ

В связи с систематическим изучением диеновых конденсаций гем-замещенных бутадиенов, типа 1,1-диметилбутадиена и его гомологов, перед нами встала задача синтеза этих диенов. Подобные диены можно получать дегидратацией легко доступных виниловых спиртов типа (I) (табл. 1), синтезируемых на базе ацетиленовых спиртов [1], а также других непредельных карбинолов (II)—(V), пути получения которых описаны в литературе [2].

Таблица 1

	R	Т. кип. в °С (p в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR	
					найдено	вычислено
Iа	H	124,2—125 (742)	1,4292	0,8347	30,94	30,96
Iб	CH_3	130,7—131 (748)	1,4361	0,8393	35,48	35,58
Iв	$CH(CH_3)_2$	163—164	1,4446	0,8497	44,5	44,82

Дегидратации подобных спиртов посвящена обширная, но в значительной степени противоречивая литература. При использовании в качестве катализаторов дегидратации серной и бромистоводородной кислот, бисульфата калия, окиси алюминия, йода и других реагентов сопряженные диены образуются с низким выходом. Нам удалось разработать каталитическую дегидратацию непредельных спиртов (I) — (V) в паровой фазе над катализаторами —20%-ной двуокисью циркония, осажденной на пемзе, а в некоторых случаях —над сульфатом магния, фосфатом алюминия, а также над бисульфатом калия (10—15 вес. %). Дегидратация спиртов (I)—(V) осуществлялась в печи Гереуса однократным пропусканием спиртов над соответствующими катализаторами в трубке из стекла «пирекс» (диаметр трубки 20 *мм*, длина слоя контакта 60 *см*).

Таблица 2

Карбинол	Катализатор	Выход углеводородов на пропущ. спирт	Состав * углеводородной фракции в %	
			несопряженная часть	сопряженный диен
Iа	ZrO_2	81	18,VI	35,VII; 33,VIII
Iа	$AlPO_4$	85	19,2,VI	37,VII; 27,VIII
Iб	ZrO_2	82	—	30,IX; 58,X
Iб	$MgSO_4$	60	—	41,IX; 45,X
Iб	$KHSO_4$	70	—	43,IX; 44,X
Iв	ZrO_2	80	67,XIII	22,XIV
Iв	$KHSO_4$	65	56,XIII	32,XIV
II	ZrO_2	90	20,8,VI	40,VII; 24,VIII
II	$AlPO_4$	81	43,1,VI	22,VII; 17,6,VIII
III	ZrO_2	64	—	96,VII
IV	ZrO_2	84	—	90,VII
V	ZrO_2	85	—	60,XI; 40,XII

* Промежуточные фракции, составляющие 8—12%, не учитываются.

В принятых условиях (температура 300—310°, скорость пропускания 0,8—1,0 *мл/мин*) дегидратация спиртов над двуокисью циркония в больших количествах (100—300 *г*) проходила гладко; выход углеводородов обычно достигал 80—90% при однократном пропускании спирта. Полученный катализат высушивался сульфатом магния и перегонялся. Углеводородная фракция разгонялась над натрием на ректификационной колонке в 39 теоретических тарелок.

Относительное содержание диенов, полученных при дегидратации карбинолов (Iа), (II), (III), (IV), устанавливалось следующим путем: фракция с т. кип. 56—57° (n_D^{20} 1,4040—1,4050), соответствующая 2-метилпентадиену-1,4 (VI), легко отделялась на колонке, а состав фракции сопряженных диенов [1,3-диметилбутадиена (VII) и 1,1-диметилбутадиена (VIII)], которые имеют близкие точки кипения, определялся обработкой фракции этих диенов (т. кип. 74—76,5°; n_D^{20} 1,4468—1,4486) малеиновым

(I) (II) (III) (IV) (V)

ангидридом в растворе толуола при 0° [3]. Не реагирующий в этих условиях 1,1-диметилбутадиен отделялся перегонкой с паром и затем перегонялся на колонке.

В остальных случаях также образуются смеси диенов-1,1,2-триметилбутадиена (IX) с 2-изопропилбутадиеном (X) и 1,1,4-триметилбутадиена (XI) с 1-изопропилбутадиеном (XII), соотношение которых определялось непосредственной разгонкой на колонке. Каталитическая дегидратация диизопропилвинилкарбинола (Iв), вопреки ожиданиям, также ведет к смеси несопряженного 2-метил-3-изопропилпентадиена-1,4 (XIII) и 1,1-диметил-2-изопропилбутадиена (XIV).

Результаты ряда опытов по дегидратации карбинолов (I)—(V) приведены в табл. 2.

Изменение температурных условий дегидратации и скорости пропускания карбинолов (Ia, Iб, Iв) над двуокисью циркония существенного влияния на соотношение изомерных диенов не дало. Таким образом, каталитическая дегидратация не идет в сторону преимущественного образования гем-форм диенов. Строение полученных при этом диенов подтверждено изучением продуктов их окисления перманганатом калия. Физико-химические константы диенов (VII)—(XIV) приведены в табл. 3.

Таблица 3

Диен	Т. кип. в °C (р в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	УФ (в гептане) λ_{max} в *мμ*	УФ (в гептане) ε_{max}
VII	75,8—76,5 (758)	1,4472	0,7198	30,52	28,97	228	22 400
VIII	76,2—76,7 (748)	1,4528	0,7182	30,9	28,97	234	21 000
IX	108—108,5 (747)	1,4691	0,7544	35,51	33,59	234	22 300
X	86—87	1,4324	0,7241	34,51	33,59	224	18 600
XI	110,3—110,6 (749)	1,4682	0,7452	35,87	33,59	235,5	24 000
XII	90—91	1,4358	0,7258	34,62	33,59	225	21 000
XIII	124,6—125 (738)	1,4328	0,7577	42,58	42,83		
XIV	131—132,5 (760)	1,4448	0,7504	44,02	42,83		

ВЫВОДЫ

Систематически изучена каталитическая дегидратация изопропилвинил-(Ia), метилизопропилвинил-(Iб), диизопропилвинил-(Iв), диметилаллил-(II), диметилпропенил-(III), метилизокротил-(IV) и изопропилпропенил-(V)-карбинолов. При этом разработаны пути получения замещенных гемдиметилбутадиенов: 1,1-диметил-(VIII), 1,1,2-триметил-(IX), 1,1,4-триметил-(XI) и 1,1-диметил-2-изопропил-(XIV)-бутадиенов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15. X. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский и В. Ф. Рябченко, ЖОХ 23, 1900 (1953).
2. R. G. R. Bacon, E. H. Farmer, J. Chem. Soc. 1937, 1065.
3. B. Bachman, C. G. Goebel, J. Am. Chem. Soc. 64, 787 (1942).

В. Ф. КУЧЕРОВ, Г. М. СЕГАЛЬ и И. Н. НАЗАРОВ

СТЕРЕОХИМИЯ ОКИСЛЕНИЯ Δ^4-ОКТАЛИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Как было показано ранее [1], каталитическое гидрирование изомерных Δ^4-октaлинкарбоновых кислот происходит пространственно-избирательно в результате присоединения водорода со стороны, противоположной экранирующим карбоксильным группам. Представляло интерес изучить стереохимию окисления подобных кислот перуксусной кислотой и осмиевым ангидридом, так как эти методы, наряду с возможностью доказательства конфигурации декалинкарбоновых кислот, позволяли осуществлять стереоспецифический синтез их 4-кетозамещенных, полученных ранее при диеновых конденсациях с 1-α-ацетоксивинил-Δ^1-циклогексеном [2, 3].

Проведенные исследования показали, что син- и анти-Δ^1-окталин-1-карбоновые кислоты (I) и (II) при окислении перуксусной кислотой с хорошими выходами дают соответствующие индивидуальные α-окиси (III) и (IV), конфигурации которых отвечают расположению окисного цикла со стороны, противоположной карбоксильным группам*. Такая конфигурация α-окисей была доказана рядом стереоспецифических превращений, позволивших одновременно осуществить синтез стереоизомерных 4-кетодекалинкарбоновых кислот. Оказалось, что α-окись (III) при действии хлористого водорода легко претерпевает транс-диаксиальную лактонизацию с образованием 4-окси-γ-лактона (V), дающего при окислении соответствующий 4-кето-γ-лактон (VI), восстановление которого, по Клемменсену, с последующим омылением привело к описанной ранее [2] транс-син-декалин-1-карбоновой кислоте (VII).

(I) т. пл. 142° —CH_3COOOH→ (III) т. пл. 126° —HCl→ (V) т. пл. 91° —CrO_3→ (VII) т. пл. 110° —Zn (HCl), CH_3OH→ жидкость —KOH→ (VI) т. пл. 127°

(VIII) жидкость —HCl→ (IX) т. пл. 139° → (X) т. пл. 92°

Раскрытие окисного кольца при лактонизации α-окиси (III) происходит со стороны C—O-связи при C_{10}, так как соответствующий эфир α-окиси (VIII) оказался способным давать при действии хлористого водорода транс-хлоргидрин (IX) с атомом хлора при C_{10}, строение которого удалось доказать путем восстановления цинком в уксусной кислоте [4], с последующим окислением в транс-син-4-кетоэфир (X). Как следует из рассмотрения молекулярных моделей, все описанные превращения могут иметь место только при α-конфигурации окисного цикла.

В соответствии со своей конфигурацией изомерная α-окись (IV) при омылении дает транс-гликоль (XI), не способный к лактонизации и дегидратирующийся при нагревании с *p*-толуолсульфокислотой в транс-анти-4-кетоэфир (XII).

При действии хлористого водорода α-окись (IV) превращается в транс-хлоргидрин (XIII), содержащий атом хлора при C_4, вследствие чего он оказался неспособным

* Изомерные окиси, обладающие расположением окисного цикла по одну сторону с карбоксилом при C_1, обозначены как β-окиси. В целях однозначности написания формул изображение исходных син- и анти-окталинкарбоновых кислот и продуктов их превращения условно отнесено к изомерам, отвечающим одинаковой оптической форме.

CH_3COOOH $H_2O(H_2SO_4)$ HCl

(II) т. пл. 97° — (IV) т. пл. 137° — (XI) т. пл. 181°

(XIII) т. пл. 154° — (XII) т. пл. 68°

к дегалоидированию при действии цинка в уксусной кислоте. Все эти превращения и рассмотрение молекулярных моделей показывают, что окисный цикл в окиси (IV) имееет α-конфигурацию и его разрыв происходит по C—O-связи при C_4.

Аналогичным образом со стороны, противоположной карбоксильным группам, идет окисление изомерных кислот (I) и (II) и осмиевым ангидридом. В результате реакции цис-гидроксилирования из син-кислоты (I) получается при этом цис-гликоль (XIV), способный легко дегидратироваться при действии *p*-толуолсульфокислоты в цис-син-4-кетокислоту (XV), которая при изомеризации соляной кислотой превращается в транс-син-4-кетокислоту (XVI). Как следует из конфигурации анти-кислоты (II), ее цис-гидроксилирование приводит к изомерному цис-гликолю (XVII), который при дегидратации дал описанную ранее [2] транс-анти-4-кетокислоту (XVIII).

OsO_4 HCl

(I) — (XIV) т. пл. 178° — (XV) т. пл. 137° — (XVI) т. пл. 86°

OsO_4

(II) — (XVII) т. пл. 191° — (XVIII) т. пл. 156°

CH_3COOOH H_2O HCl CrO_3

(XIX) т. пл. 54° — (XX) т. пл. 83° + (XXI) т. пл. 162°

(XXIII) т. пл. 253° — (XXII) т. пл. 225° — (XXIV) т. пл. 163° — (XXV) т. пл. 199°

В отличие от монокарбоновых кислот, окисление перуксусной кислотой ангидрида син-цис-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (XIX) происходит пространственно не избирательно и, в результате присоединения по обоим возможным направлениям, приводит к смеси равных количеств изомерных α- и β-окисей (XX) и (XXI).

(XIX) → 1) OsO_4; 2) CH_2N_2 → (XXVI) → (XXVII)

т.пл. 123°

(XXVIII) → 1) OsO_4; 2) CH_2N_2 → (XXIX) → (XXX)

т.пл. 107° т.пл. 101°

В соответствии с описанными выше превращениями α-окись (XX) легко лактонизуется с образованием 4-окси-γ-лактокислоты (XXII), давшей при окислении описанную ранее [5] 4-кето-γ-лактокислоту (XXIII). В противоположность этому изомерная β-окись (XXI) при действии хлористого водорода, в результате раскрытия окисного цикла по C — O-связи при C_4, дает транс-хлоргидрин (XXIV), способный лактонизоваться в 4-хлор-γ-лактокислоту (XXV). Это превращение показывает, что исходная окись (XXI) имеет β-конфигурацию, так как только в этом случае транс-диаксиальное раскрытие окисного цикла по C — O-связи при C_4 может приводить к транс-хлоргидрину, способному к легкой лактонизации.

В противоположность окислению перуксусной кислотой реакция цис-гидроксилирования Δ^4-окталиндикарбоновых кислот при помощи осмиевого ангидрида протекает пространственно избирательно. Как было показано на примере син-цис-ангидрида (XIX), окисление осмиевым ангидридом с последующей этерификацией приводит только к цис-гликолю (XXVI), дегидратация которого легко дает транс-син-цис-4-кетодиэфир (XXVII) с т. пл. 94°.

Подобным же образом идет гидроксилирование и цис-анти-ангидрида (XXVIII) с образованием изомерного цис-гликоля (XXIX), давшего при дегидратации с *p*-толуолсульфокислотой транс-анти-цис-4-кетодиэфир (XXX). Эти превращения протекают с хорошими выходами и могут служить удобным методом синтеза изомерных циклических кетодикарбоновых кислот с заданной конфигурацией.

ВЫВОДЫ

Показано, что окисление син- и анти-Δ^4-окталин-1-карбоновых кислот при помощи перуксусной кислоты и осмиевого ангидрида протекает стереоспецифично со стороны, противоположной карбоксильным группам. В отличие от этого окисление син-цис-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты идет по обоим возможным пространственным направлениям с образованием изомерных α- и β-окисей.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16. X. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и Г. М. Сегаль, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 559; И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 715.
2. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и Г. М. Сегаль, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1215.
3. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 331.
4. A. Fürst, R. Scotoni, Ann. 502, 136 (1933).
5. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 471.

А. В. ТОПЧИЕВ, А. А. ПРОХОРОВА, Я. М. ПАУШКИН и М. В. КУРАШЕВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИЙ БОРА

СООБЩЕНИЕ 1. СИНТЕЗ ТРИАЛЛИЛБОРА

Наиболее хорошо изученными являются насыщенные соединения бора. Что касается ненасыщенных соединений бора, то описание способов их получения и физико-химических свойств стало известно сравнительно недавно [1—3]. Относительно получения триаллилбора имеется только одно патентное указание [4], согласно которому он получается взаимодействием триаллилбората с магнийбромаллилом. Выход триаллилбора составляет 33% от теорет.

В настоящем сообщении описываются способы получения триаллилбора через фтористый бор и магнийбромаллил, треххлористый бор и магнийбромаллил, а также фтористый бор и магнийхлораллил. Для того чтобы избежать образования побочных продуктов реакции [5, 6] при приготовлении реактива Гриньяра из аллилгалоида и магния, реакция получения триаллилбора проводилась в одну стадию, т. е. без предварительного получения аллилмагнийбромида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие фтористого бора с магнийбромаллилом. В четырехгорлую колбу емкостью 0,5 *л*, снабженную мешалкой, термометром, капилляром для подачи азота, капельной воронкой и обратным холодильником, загружали 28,6 *г* магния и 250 *мл* абсолютного эфира. Из системы был эвакуирован воздух, после чего она была заполнена тщательно очищенным азотом. К магниевым стружкам и эфиру добавляли несколько капель бромистого аллила; после начала реакции при перемешивании подавалась по каплям смесь 95 *г* бромистого аллила и 21 *г* свежеперегнанного эфирата фтористого бора. После подачи всего количества смеси реакционная масса дополнительно перемешивалась в течение одного часа. Затем от реакционной смеси при атмосферном давлении в токе азота на масляной бане (температура 80—100°) отгонялся эфир. После отгонки эфира при температуре масляной бани 150—170° (15 *мм*) отгонялась бесцветная прозрачная, воспламеняющаяся на воздухе фракция с т. кип. 65—70° (выход 85%). После повторной перегонки собиралась фракция с т. кип. 62—65° (15 *мм*); выход 80%; d_4^{20} 0,7178; бромное число 340 (вычислено 358,2); молекулярный вес 134; 136 (вычислено 134)

Найдено %: C 80,16; H 11,39; B 8,45
$(CH_2{=}CH-CH_2)_3B$. Вычислено %: C 80,6; H 11,19; B 8,21

При действии брома на триаллилбор присоединение брома к двум аллильным радикалам происходит сравнительно легко, реакция заканчивается в течение 30 *мин*. Присоединение брома к третьему аллильному радикалу в триаллилборе происходит значительно труднее; по истечение 10 суток к нему присоединилось только 95% брома. Следует отметить, что при работе с триаллилбором в присутствии небольших количеств кислорода образуется полимерное вещество, которое в своем составе, помимо бора, углерода и водорода, содержит кислород.

Взаимодействие фтористого бора с магнийхлораллилом. Из 23,8 *г* магниевых стружек, залитых 250 *мл* абсолютного эфира, 19 *г* свежеперегнанного эфирата фтористого бора и 50 *г* хлористого аллила в 50 *мл* абсолютного эфира по вышеописанной методике получено 1,5 *г* (выход 10%) триаллилбора (фракция с т. кип. 62—65°)

Найдено %: C 80,70; H 11,50; B 7,8
$(CH_2{=}CH-CH_2)_3B$. Вычислено %: C 80,60; H 11,19; B 8,21

Физико-химические свойства полученного продукта идентичны полученному в первом случае.

Взаимодействие треххлористого бора с магнийбромаллилом. Методика проведения опыта и обработка реакционной смеси сохранялась такой же, как и в предыдущих случаях. Из 24 *г* магниевых стружек, залитых 250 *мл* абсолютного эфира, 80 *г* бромистого аллила и 12,9 *г* треххлористого бора, получено 1,5 *г* (выход 10%) триаллилбора (фракция с т. кип. 62—65°)

Найдено %: C 80,60; H 11,30; B 8,1
$(CH_2{=}CH-CH_2)_3B$. Вычислено %: C 80,60; H 11,19; B 8,21

Физико-химические свойства идентичны полученному триаллилбору в первом случае.

ВЫВОДЫ

Предложен способ получения триаллилбора по реакции фтористого бора с магнийбромаллилом, позволяющий получить целевой продукт с выходом до 80% от теорет.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
16. X. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. T. D. Parsons, D. M. Ritter, J. Am. Chem. Soc. 76, 1710 (1954).
2. R. E. Lyle, E. J. DeWitt, J. C. Pattison, J. Org. Chem. 21, 61 (1956).
3. H. Hartmann, K. H. Birr, Ang. Chem. 68, 247 (1956).
4. Masao Kadonaga, Kunihiko Iino, Japan. pat. 7019 (1954); C. A. 4196 (1956).
5. В. Яворский, ЖРХО 40, 782 (1908).
6. П. Рыщенко, ЖРХО 41, 1695 (1909).

И. Н. НАЗАРОВ и И. А. ГУРВИЧ

СИНТЕЗ 9-МЕТИЛ-1-ОКСИ-Δ^5-6-ОКТАЛОНА

В нашей лаборатории ранее был разработан удобный метод синтеза Δ^5-1,6-дикетоокталина (I), который является интересным промежуточным продуктом в синтезе стероидов [1]. Отвечающий ему кетоспирт (II) представляет собой также один из важных промежуточных продуктов в синтезе тритерпеноидов и полициклических соединений, родственных стероидам. Ранее этот кетоспирт был получен в 5 стадий, исходя из метокситетралона, однако практически этот способ мало удобен [2]. Недавно микробиологическим восстановлением дикетоокталина (I) удалось получить диастереоизомеры кетоспирта (II) [3]. В настоящем сообщении описан новый препаративный метод синтеза кетоспирта (II) путем восстановления дикетоокталина (I) боргидридом натрия.

Оказалось, что при восстановлении Δ^5-1,6-дикетоокталина (I) одним эквивалентом боргидрида натрия, в результате избирательного восстановления кетогруппы при C_1 в одну стадию получается с выходом до 50% кетоспирт (II). При восстановлении дикетоокталина (I) двумя эквивалентами боргидрида натрия происходит восстановление обеих кетогрупп и образуется с выходом более 85% диол (III), который гладко окисляется двуокисью марганца в кетоспирт (II). Такому окислению в мягких условиях подвергаются только аллильные спиртовые группы, что приводит к образованию α, β-непредельных кетонов и является доказательством строения кетоспирта (II). Этот метод получения кетоспирта (II) также весьма удобен.* Наличие в кетоспирте (II) α, β-непредельной кетонной группировки было подтверждено ультрафиолетовым спектром поглощения самого кетоспирта и его 2,4-динитрофенилгидразона. Инфракрасный спектр поглощения диола (III) имеет весьма интенсивную полосу поглощения с частотой 1054 $см^{-1}$, что указывает на экваториальное расположение в нем гидроксильных групп, а также спиртовой группы при C_1 в кетоспирте (II)

Как и следовало ожидать, при каталитическом гидрировании кетоспирта (II) и диола (III) образуются преимущественно производные цис-9-метилдекалина, что было доказано их окислением в известный цис-дикетодекалин (IV).

При восстановлении кетоспирта (II) литием в жидком аммиаке в качестве главного продукта реакции получается соответствующее производное транс-9-метилдекалина, так как его окисление хромовым ангидридом привело к известному транс-9-метил-1,6-дикетодекалину (V) [4].

---

* Подобные способы получения кетоспирта (II) разработаны одновременно с нами и недавно опубликованы [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

9-Метил-1, 6-диокси-Δ^5-окталин (III)

К раствору 9,2 *г* дикетоокталина (I) в 160 *мл* спирта медленно прибавляли при охлаждении и перемешивании 2,4 *г* боргидрида натрия. После отгонки растворителя к остатку прибавили 70 *мл* воды и при этом выделили 8 *г* диола (III) с т. пл. 147—148° (из ацетона) ν 1054, 1026 *см*$^{-1}$

Найдено %: C 72,44; 72,45; H 9,74; 9,91
$C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 72,49; H 9,95

9-Метил-1-окси-6-кето-Δ^5-окталин (II)

а) К раствору 1 *г* дикетона (I) в 35 *мл* спирта при 0° и перемешивании прибавили по каплям раствор 85 *мг* $NaBH_4$* в 17 *мл* спирта. Реакционную смесь перемешивали еще 50 *мин*, после чего добавили каплю уксусной кислоты. Спирт отогнали, добавили 5 *мл* воды и продукт восстановления извлекли эфиром. Получено 0,75 *г* масла, из которого после хроматографирования на окиси алюминия из бензольной и эфирной фракции выделено масло, закристаллизовавшееся при прибавлении воды. Получено 0,5 *г* кристаллов гидрата кетоспирта (II) с т. пл. 59—60°, что соответствует литературным данным [2]. λ_{max} (в спирте) 241 *мµ* (lgε 4,133); 314 *мµ* (lgε 1,825). 2,4-Динитрофенилгидразон кетоспирта (II) имеет т. пл. 176—177° (из водного спирта); λ_{max} (в спирте) 387 *мµ* (lgε 4,528)

Найдено %: N 15,60; 15,4
$C_{17}H_{20}O_5N_4$. Вычислено %: N 15,5

б) Раствор 8 *г* диола (III) в 150 *мл* сухого хлороформа встряхивали 14 *ч* с 35,4 *г* мелко истолченной двуокиси марганца, приготовленной по описанной ранее методике [5]. Хлороформенный раствор отфильтровывали, осадок промывали хлороформом и после отгонки хлороформа получили 6,5 *г* масла, полностью закристаллизовавшегося при добавлении капли воды и имеющего т. пл. 58—59°. Смешанная проба плавления с образцом кетоспирта из опыта (а) депрессии не дала.

Гидрирование диола (III) и кетола (II)

а) 1,3 *г* диола (III) гидрировали в растворе спирта в присутствии окиси платины, причем поглотилось 160 *мл* водорода. Полученное масло окислено хромовым ангидридом в уксусной кислоте. После отгонки растворителя и хроматографирования из бензольной фракции выделили 0,5 *г* цис-9-метил-1,6-дикетодекалина (IV) с т. пл. 64—65° (смешанная проба плавления с заведомым образцом).

б) 0,4 *г* кетоспирта (II) гидрировали в тех же условиях (поглотилось 48 *мл* водорода). После окисления продукта гидрирования и хроматографирования получили 100 *мг* цис-дикетона (IV), т. пл. 62—63°, не давшего депрессии с заведомым образцом.

Восстановление кетоспирта (II) литием в жидком аммиаке

К раствору 0,5 *г* лития в 100 *мл* жидкого аммиака прибавили раствор 1,5 *г* кетоспирта (II) в эфире. Через 50 *мин* в реакционную смесь прибавили сухой хлористый аммоний до обесцвечивания раствора. После обычной обработки полученный 1 *г* масла окислили хромовым ангидридом. После хроматографирования из бензольной фракции выделили 0,3 *г* транс-дикетона (V) с т. пл. 53—54° (смешанная проба плавления).

ВЫВОДЫ

Разработаны новые препаративные методы синтеза 9-метил-1-окси-Δ^5-6-окталона (II) из Δ^5-1,6-дикетоокталина (I).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26. X. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и сотрудники, ЖОХ **26**, 441 (1956).
2. A. J. Birch, J. A. K. Quartey, H. Smith, J. Chem. Soc. **1952**, 1768.
3. V. Prelog, W. Acklin, Helv. **39**, 748 (1956).
4. И. Н. Назаров и И. А. Гурвич, ЖОХ **25**, 956 (1955).
5. O. Mancera, G. Rosenkranz, F. Sondheimer, J. Chem. Soc. **1953**, 2189.
6. I. D. Cocker, T. G. Halsall, J. Chem. Soc., **1957**, 3441; T. Sondheimer, D. Elad, J. Am. Chem. Soc. **79**, 5542 (1957).

* Применялся препарат, содержащий 85% $NaBH_4$.

Н. И. ШУЙКИН и М. И. ЧЕРКАШИН

О КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ДИАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКСАНА ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

Изучению превращений углеводородов гексаметиленового ряда под давлением водорода посвящен целый ряд исследований [1—5]. Было показано, что в присутствии платиноглиноземного катализатора циклогексан, метилциклогексан и этилциклогексан, наряду с дегидрогенизацией, частично изомеризуются в пентаметиленовые углеводороды с последующим гидрогенолизом их в алканы нормального и изостроения. В литературе не имеется указаний, касающихся превращений гексаметиленовых углеводородов, имеющих заместители с более длинной цепочкой, чем этильная, а также двузамещенных углеводородов.

В настоящей работе мы исследовали каталитические превращения 1-метил-4-изопропилциклогексана и 1-метил-4-н. пропилциклогексана с целью установления основных направлений протекания реакций, а также изучения влияния носителей на характер этих превращений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Метил-4-изопропилциклогексан и 1-метил-4-н. пропилциклогексан были синтезированы по схеме:

CH_3, OH (крезол) $\xrightarrow{H_2}$ CH_3, OH $\xrightarrow{K_2Cr_2O_7}$ CH_3, O $\xrightarrow[C_3H_7MgBr]{}$ CH_3, C_3H_7 OH $\xrightarrow{Al_2O_3}$ CH_3, C_3H_7 $\xrightarrow[Ni-Ренея]{H_2}$ CH_3, C_3H_7

Полученные углеводороды были перегнаны на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок; они обладали следующими свойствами: 1-метил-4-изопропилциклогексан, т. кип. 170,2° (750 *мм*); n_D^{20} 1,4395; d_4^{20} 0,8009. По литературным данным [6] он имеет т. кип. 170,7°; n_D^{20} 1,4395 и d_4^{20} 0,8008. Выделенный нами транс-1-метил-4-н. пропилциклогексан кипел при 171,2° (740 *мм*) и имел n_D^{20} 1,4359; d_4^{20} 0,7910; цис-1-метил-4-н. пропилциклогексан имел т. кип. 174—174,5° (753 *мм*); n_D^{20} 1,4404 и d_4^{20} 0,8003. По литературным данным [6], смесь цис- и транс-форм 1-метил-4-н. пропилциклогексана кипит в интервале 174,3—177,1° и имеет n_D^{20} 1,4393 и d_4^{20} 0,7966. Опыты по изучению превращений этих углеводородов проводились в установке проточного типа при 450° и давлении 20 *атм* водовода в присутствии 0,5% $Pt-Al_2O_3$, 0,5% $Pt-ZrO_2$ и чистых Al_2O_3 и ZrO_2. Углеводороды пропускались с объемной скоростью 0,5 $ч^{-1}$ при молярном отношении водорода к углеводороду 4 : 1. Полученные катализаты подвергались четкой

Таблица 1

Фракционный состав катализата 1-метил-4-н. пропилциклогексана, полученного в присутствии 0,5% $Pt-Al_2O_3$

№ по пор.	Т. кип. в °С при 748 *мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание в вес. % на катализат	Состав фракций
1	110,2—110,8	1,4967	0,8675	5,5	Толуол
2	110,8—150	1,4960	0,8656	6,6	Толуол, *o*-ксилол, *m*-ксилол и *p*-ксилол
3	150—180,8	1,4952	0,8678	8,8	*p*-Метилэтилбензол с примесью *o*- и *m*-метилэтилбензолов
4	180,8—183,8	1,4948	0,8600	36,5	*p*-Метил-н. пропилбензол
5	183,8—189	1,4992	0,8716	8,8	Диметилэтилбензолы
6*	62—65	1,3824	0,6695	13,8	Нерасшифрованные углеводороды парафинового ряда
7	65—160	1,4095	0,7337		

* Фракции 6 и 7 были предварительно отделены от смеси ароматических углеводородов хроматографической адсорбцией на силикагеле.

ректификации на колонке в 40 теоретических тарелок, а состав выделенных фракций. определялся химическими методами и снятием спектров комбинационного рассеяния *.

Состав катализатов по фракциям представлен в табл 1—3.

Таблица 2

Фракционный состав катализата 1-метил-4-н пропилциклогексана, полученного в присутствии 0,5% Pt — ZrO_2

№ по пор.	Т. кип. в °С при 745 *мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание в вес. % на катализат	Состав фракций
1	172,2—176	1,4378	0,7975	11,7	1-Метил-4-н.пропилциклогексан
2	181,5—183	1,4946	0,8581	74,3	*p*-Метил-н.пропилбензол

Таблица 3

Фракционный состав катализатов 1-метил-4-изопропилциклогексана, полученных в присутствии чистых Al_2O_3 и ZrO_2

№ по пор.	Катализатор	Т. кип. фракции в °С при 745 *мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание в вес. % на катализат	Состав фракций
1	Al_2O_3	109,5—110,8	1,4962	0,8664	4,6	Толуол
2	Al_2O_3	168—170,2	1,4390	0,8003	84,4	1-Метил-4-изопропилциклогексан
3	Al_2O_3	176—181	1,4903	0,8568	6,8	*p*-Метилизопропилбензол
4	ZrO_2	169,5—170,2	1,4395	0,8012	95,2	1-Метил-4-изопропилциклогексан

ВЫВОДЫ

1. 1-Метил-4-н. пропилциклогексан при 450° и 20 *атм* давления водорода в присутствии 0,5% Pt—Al_2O_3 превращается в *p*-метил-н. пропилбензол, толуол, *p*-, *o*- и *m*-ксилолы, смесь метилэтилбензолов и диметилэтилбензолов. В этих условиях чистая Al_2O_3 в небольшой степени также проводит реакции дегидрирования и деалкилирования диалкилциклогексанов.

2. Платинированная двуокись циркония проводит только реакцию дегидрирования гексаметиленового цикла.

3. Впервые получен 1-метил-4-н.пропилциклогексан в виде цис-и транс-форм.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28. X. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Haensel, G. R. Donaldson, Ind. Eng. Chem. 44, 582 (1950).
2. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 269; Н. И. Шуйкин и Х. М. Миначев, The Heterogeneous Catalysis of Individual Hydrocarbons in a Flow System under Hydrogen pressure, Memoria XXVIII Congreso Internacional de Quimica Industrial, Madrid, 1955, m. 1, стр. 481—485; Н. И. Шуйкин, La Revista dei Combust. (Milano), 10, Fasc. 4 (1956).
3. H. Heinemann, G. A. Mills, I. B. Hattman, F. W. Kirsch, Ind. Eng. Chem. 45, 130 (1953).
4. F. G. Ciapetta, I. B. Hunter, Ind. Eng. Chem. 45, 147 (1953).
5. W. P. Hettinger, C. D. Keith, I. L. Gring, I. W. Teter, Ind. Eng. Chem. 47, 719 (1955).
6. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М., 1953.

* Спектры Рамана снимались Ю. П. Егоровым, за что авторы приносят ему большую благодарность.

А. В. ТОПЧИЕВ, И. М. ТОЛЧИНСКИЙ и Б. А. КРЕНЦЕЛЬ

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА В ПОЛИЭТИЛЕН В ПРИСУТСТВИИ ЛИТИЙГИДРИДА, АЛЮМИНИЙГАЛОИДА И ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА

В одной из опубликованных работ Циглер [1] указывает, что при нагревании эфирного раствора литийалюминийгидрида с этиленом при температуре 180—200° под давлением наблюдается образование смеси α-олефинов: бутена, гексена, децена и додецена. На основании экспериментальных данных можно считать, что фактическим катализатором в данном случае является тетраэтиллитийалюминий, образующийся взаимодействием этилена с литийалюминийгидридом:

$$LiAlH_4 + 4C_2H_4 \rightarrow LiAl[C_2H_5]_4$$

Образование высокомолекулярных полимеров этилена в указанных опытах не наблюдалось.

С другой стороны, известно, что триэтилалюминий, являющийся в комплексе с четыреххлористым титаном катализатором полимеризации этилена, даже при атмосферном давлении, — может быть получен из литийгидрида с промежуточным образованием литийалюминийгидрида и гидрида алюминия:

$$4LiH + AlCl_3 \rightarrow LiAlH_4 + 3LiCl;$$
$$3LiAlH_4 + AlCl_3 \rightarrow 4AlH_3 + 3LiCl;$$
$$AlH_3 + 3C_2H_4 \rightarrow Al[C_2H_5]_3.$$

В связи с этим представлялось интересным исследовать возможность одновременного получения триэтилалюминия и полимеризации этилена в полиэтилен, практически в одну стадию.

Опыты* проводились в автоклаве в среде инертного растворителя (уайт-спирит, н. октан или н. гептан). Исходный этилен содержал 99,7% C_2H_4 и 0,3% воздуха. Газ освобождался от примеси кислорода при помощи медной стружки при температуре ~300° с последующей очисткой и осушкой натронной известью, плавленым хлористым кальцием и гранулированной окисью алюминия. Аналогично очищался азот, применяемый в качестве инертного газа, необходимого при работе с металлоорганическими соединеними. Гидрид лития применялся в мелко измельченном виде. В качестве галогенидов алюминия использовались как хлористый, так и бромистый алюминий. Приведем результаты нескольких наиболее характерных опытов.

Опыт 4. Растворитель — н. октан. Суммарная концентрация катализатора в растворителе — 5% по весу. Весовое соотношение между компонентами катализатора:

$$LiH : AlCl_3 : TiCl_4 = 1 : 6 : 4.$$

Давление — 10 *ати*, температура — 80°. Получен белый порошкообразный полимер, выход которого составлял 40,3 *г/л* растворителя. Молекулярный вес полимера, определенный по данным характеристической вязкости в декалине при 130°, составляет 50 000; температура плавления — 130°.

Опыт 6. Растворитель — уайт-спирит, осушенный хлористым кальцием и дважды перегнанный над металлическим натрием. Концентрация катализатора в растворителе ~5%. Соотношение между компонентами катализатора (по весу): 1 : 11 : 4. Давление в автоклаве — 10 *ати* и температура — 85°. Выход белого порошкообразного полимера — 236 *г/л* растворителя. Молекулярный вес полимера 87 000 и его температура плавления 140°.

Следует упомянуть, что аналогично этилену с применением литийгидрида была осуществлена полимеризация пропилена при соотношении $LiH : AlCl_3 : TiCl_4 \sim 1 : 6 : 0{,}5$. Выход полипропилена колебался от 45 до 82 *г/л* растворителя.

Существенной особенностью полимеризации этилена и пропилена описываемым способом является то обстоятельство, что гидрид лития, а также образующийся при реакции хлористый литий не растворимы в применяемых растворителях. Поэтому лучшие результаты достигаются при использовании вместо хлористого алюминия — бромистого, который в результате реакции дает более растворимый бромистый литий. Последний не покрывает поверхности еще не прореагировавшего гидрида и создает поэтому благоприятные условия для более полного его использования.

Выше уже указывалось, что в качестве промежуточного соединения должен образовываться литийалюминийгидрид, который, взаимодействуя с избытком галогенида алюминия, приводит к образованию гидрида алюминия и к получению триэтилалюминия в процессе полимеризации этилена. Активность литийалюминийгидрида была доказана в специальных опытах, где вместо гидрида лития и соответствующего количе-

* В экспериментальной части принимала участие ст. лаборант Е. А. Мушина.

ства галогенида алюминия применялся литийалюминийгидрид. При этом полимеризация проходила успешно при более высокой температуре ~140°. Выход полимера составлял 120 *г/л* растворителя, и молекулярный вес его был 10 000—12 000. Полиэтилен, синтезированный описанными способами, отличался высокой дисперсностью, и образцы его были успешно переработаны в высококачественный пенополиэтилен.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность получения полиэтилена в присутствии литийгидрида, алюминийгалогенидов и четыреххлористого титана.
2. Высказано предположение о возможном механизме реакции.
3. Показана возможность получения полипропилена аналогичным методом.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
28.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Циглер, Хим. наука и пром., № 1, 1957.

Н. С. АНДРЕЕВА, В. И. ИВЕРОНОВА, Т. Д. КОЗАРЕНКО, К. Т. ПОРОШИН, В. А. ШИБНЕВ и Н. Е. ШУЦКЕВЕР

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЕПТИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГЛИЦИН И *l*-ПРОЛИН

Изучение пептидов, содержащих остатки иминокислот, представляет большой интерес для структурных исследований белков. В настоящее время стереохимическая роль пирролидиновых колец в конфигурации полипептидной цепи не является достаточно ясной. Известно, что остатки иминокислот не размещаются в простых α-спиралях и поэтому их можно рассматривать как одну из причин нарушения регулярной спиральной конфигурации полипептидной цепи. Существует предположение, что изгибы полипептидных цепей, обеспечивающие их укладку в глобулах, осуществляются именно в местах расположения остатков пролина или оксипролина. Вместе с тем коллагены, богатые остатками иминокислот, имеют весьма специфическую конфигурацию цепей, основные закономерности которой до сих пор остаются неясными. Все это свидетельствует о необходимости исследования стереохимии участков пептидных цепей, содержащих пролиновые циклы.

В настоящее время ведутся структурные исследования пептидов и полипептидов многих α-аминокислот. Однако изучению соединений, содержащих остатки иминокислот, посвящено еще очень мало работ. К настоящему моменту завершено полное структурное исследование только для двух соединений, содержащих иминокислоты—для *l*-оксипролина [1, 2] и для *l*-лейцил-*l*-пролилглицина [3]. Задачей нашей работы является изучение стереохимии пептидов глицина и *l*-пролина. Последовательность глицин-пролин и пролин-глицин является характерной для белков группы коллагена [4], а также для других белков [5]. В данной работе сообщаются результаты предварительных рентгенографических исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глицил-*l*-пролин был синтезирован с 66,7%-ным выходом (в расчете на *l*-пролин) из карбобензоксиглицина и *l*-пролина по описанным в литературе методам [6, 7]; т. пл. 184° (с разложением); $[\alpha]_D^{20}$ — 112,8° (в воде). Кристаллы глицил-*l*-пролина выпадают из спиртового раствора с небольшой примесью серного эфира. Раствор помещался в холодильник до выпадения зародышей, дальнейший рост которых шел при комнатной температуре. За 7—10 дней вырастают бесцветные кристаллы в форме пластин размером 0,5×0,2×0,1 *мм* с основной гранью (100). Кристаллы очень гигроскопичны; среди них часто встречаются двойники и сростки.

Моногидрат *l*-пролилглицина был синтезирован с 37%-ным выходом в расчете на *l*-пролин из карбобензокси-*l*-пролина и глицина по описанному в литературе методу [8]; т. пл. 236° (с разложением). $[\alpha]_D^{20}$/Н—19,8° (в воде). Кристаллы выпадают из водного раствора при приливании спирта до легкого помутнения. Рост кристаллов идет в тех же условиях, что и для глицил-*l*-пролина, но несколько быстрее (3—4 дня). Кристаллы бесцветны в форме пластин с хорошо развитой гранью (100), размером 0,3×0,2××0,1 *мм*.

l-Пролинглицин гораздо менее гигроскопичен, чем глицин-*l*-пролин. Среди кристаллов также часто встречаются двойники и строски.

Карбобензоксиглицил-l-пролин был получен с 77,5%-ным выходом в расчете на l-пролин по описанному в литературе методу [6]; т. пл. 156—157°; кристаллизуется из воды в виде бесцветных игл размером 3×0,5×0,5 *мм*.

Ангидрид глицил-l-пролина получен нагреванием этилового эфира глицил-l-пролина при 105° и давлении 10^{-3} *мм* в течение 8 *ч*; т. пл. 203—213°; $[\alpha]_D^{20}$—217,4° (в воде) и очищен возгонкой в вакууме из тонкого слоя по методу, разработанному ранее [9] при 150° и давлении $2\cdot10^{-3}$. Кристаллы ангидрида глицил-l-пролина выпадают из метанола при добавлении к его насыщенному раствору абсолютного эфира в виде бесцветных игл размером 5×0,5×0,5 *мм*.

Для синтеза дипептидов применялся l-пролин, $[\alpha]_D^{20}$ —87° (в воде), выделенный из желатины роданилатным методом [10].

Грани у всех кристаллов несовершенны, поэтому гониометрические измерения не могли быть проведены. Для всех кристаллов определены размеры элементарной ячейки, решетка Бравэ и пространственная группа. Периоды определены по рентгенограммам колебаний и кфорограммам; по последним определены также и решетки Бравэ и пространственные группы. Все полученные данные сведены в таблицу. Следует отметить низкую плотность карбобензокси-глицил-l-пролина, что объясняется неплотной упаковкой молекул в данной пространственной группе.

Таблица

Наименование вещества	a в Å	b в Å	c в Å	β	z	$\rho_{эксп.}$	$\rho_{теор.}$	Пространственная группа
Глицил-l-пролин	10,45±±0,05	11,45±±0,05	6,65±±0,04	110°	4	1,42	1,52	$P\,2_1$
l-Пролилглицин	6,59±±0,03	5,45±±0,03	12,89±±0,05	100,5°	2	1,23	1,35	$P\,2_1$
Ангидрид глицил-l-пролина	5,38±±0,03	9,62±±0,04	12,89±±0,05		4	1,47	1,52	$P\,2_12_12_1$
Карбобензокси-глицил-l-пролин	9,35±±0,04		36,4±±0,4		4	0,60	0,64	$P\,4_12_1$ или $P\,4_32_1$

В заключение приносим благодарность В. Н. Рогуленковой за исследование кристаллов карбобензоксиглицил-l-пролина.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы глицил-l-пролил, l-пролилглицин, карбобензоксиглицил-l-пролил и ангидрид глицил-l-пролина и получены их монокристаллы.
2. Проведен первый этап рентгеноструктурного анализа синтезированных соединений.

Физический факультет
Московского государственного университета
и Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
31. X. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Zussman, Acta Cryst. 4, 72, 493 (1951).
2. J. Donohue, K. N. Truebblood, Acta Cryst. 5, 414, 419 (1952).
3. C. Leung, R. E. Marsh, Acta Cryst. 11, №1, 15 (1958).
4. W. Graβmann, Z. physiol. Chem., H. S. 306, 123 (1956).
5. F. Sorm and others, Collection of czechoslovak chem. communications 22, 4, 1310 (1957).
6. M. Bergmann, L. Zervas, Schleich, Z. Physiol. Chem. 212, 72 (1932).
7. H. N. Rydon, P. W. G. Smith, J. Chem. Soc. 1956, 3642.
8. E. Abderhalden, H. Nieuburg, Fermentforschung 13, 591 (1933).
9. В. В. Коршак, К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 663.
10. M. Bergmann, J. Biol. Chem. 110, 471 (1936).

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, А. С. СУЛТАНОВ и М. Ф. АБИДОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

СООБЩЕНИЕ 1. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСИ МЕЗИТИЛА И КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГИДА НА ЦИНКОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Недавно нами было установлено, что скелетный цинк при атмосферном давлении проявляет большую каталитическую активность в реакциях восстановления альдегидов и кетонов в спирты, но инертен при гидрировании непредельных соединений. В настоящей работе найдено, что такую же избирательность действия цинковый катализатор проявляет в отношении С = О- и С=С-связей, содержащихся в одной и той же молекуле. Эти факты представляют большой интерес для катализа.

Как известно, на всех катализаторах гидрирования водород обычно в первую очередь присоединяется по связи С=С, либо одновременно по связям С=С и С=О. Отмечено лишь единственное исключение [1]. Добавкой дозированных количеств сернокислого железа и ацетата цинка удалось подавить гидрирующую функцию катализатора — окись платины—платиновая чернь в отношении С=С-связи. Однако этот катализатор сложен и трудно доступен. Активность цинка в указанных реакциях восстановления молекулярным водородом наблюдается уже при невысоких температурах. По-видимому, цинк оказывает каталитическое влияние и при восстановлении альдегидов и кетонов активным водородом, получаемым действием на цинк кислоты или едкой щелочи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор готовился выщелачиванием стружки 50%-ного Zn—Al сплава 3%-ным водным раствором гидроокиси натрия до удаления ~90% алюминия, считая по объему выделившегося водорода. Реакция проводилась в проточных условиях. Температура измерялась в слое катализатора. Объем катализатора 125 *мл*, высота слоя 150 *мм*. Содержание карбоксильных групп в катализате определялось оксимным методом, а непредельных — по расходу водорода на гидрирование навески продукта в присутствии скелетного никеля в 96%-ном этаноле при 20°. Отдельными опытами было установлено, что СО-группа окиси мезитила и кротонового альдегида в этих условиях не восстанавливается. Исходная окись мезитила имела т. кип. 58—60° (60 *мм*) и n_D^{20} 1,4425.

Из табл. 1 и фигуры видно, что при 45—87° содержание кетона в катализате резко снизилось, тогда как непредельность последнего не изменилась. Отсюда следует, что при этих температурах протекает только один процесс:

$$(CH_3)_2C = CHCOCH_2 \xrightarrow[Zr]{+H_2} (CH_3)_2C = CHCHOHCH_3. \qquad (I)$$

Выход 2-метил-2-пентенол-4-достигает 80%. При температурах выше указанных содержание карбонильных в катализате начинает возрастать, а содержание С=С-связи уменьшается. Это указывает на одновременное протекание реакции изомеризации образовавшегося 2-метил-2-пентенола-4:

$$(CH_3)_2C = CHCHOHCH_3 \xrightarrow[Zr]{} (CH_3)_2CHCH_2COCH_3 \qquad (II)$$

Таблица 1

№ опыта	Температура в °С	Определено в катализате в вес. %		Состав катализата в вес. %			
		кетонов *	непредельных*	окиси мезитила	2-метил-2-пентенола-4	метилизобутилкетона	метилизобутилкарбинола
1	45	96,0	100,0	93	4	0	0
2	60	59,6	100,0	58	38	0	0
3	75	16,3	100,0	16	79	0	0
4	87	15,3	100,0	15	80	0	0
5	100	28,4	86,0	14	69	13	0
6	125	55,0	36,5	0	34	53	8
7	150	56,0	32,8	0	32	54	10

* Считая на окись мезитила.

Таблица 2

№ опыта	Температура в °С	Определено в катализате в вес. %		Состав катализата в вес. %		
		альдегидов *	непредельных *	кротонового альдегида	кротонилового спирта	масляного альдегида
1	60	85,7	100,0	82	11	0
2	80	80,5	100,0	74	18	0
3	100	74,0	89,6	61	25	9
4	120	86,0	78,5	61	14	21

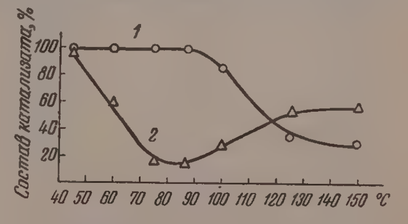
* Считая на кротоновый альдегид.

Специальным опытом было установлено, что на цинковом катализаторе в струе азота при 125° и обычно применявшейся объемной скорости 2-метил-2-пентенол-4 действительно изомеризуется в метилизобутилкетон. В полученном катализате было определено 35,6% кетона, считая на метилизобутилкетон, и 68,5% непредельного исходного спирта. Превышение на 4,1% объясняется тем, что применяемый спирт содержал 4% окиси мезитила. В опытах № 6 и 7 сумма непредельных и кетонов в катализате явно ниже 100%. Это свидетельствует о последующем восстановлении образовавшегося в стадии (II) насыщенного кетона:

$$(CH_3)_2CHCH_2COCH_3 \xrightarrow[Zn]{+H_2} (CH_3)_2CHCH_2CHOHCH_3. \qquad (III)$$

Таким образом, с повышением температуры процесс усложняется и в катализате одновременно могут образоваться три вещества.

Полученные аналитические данные позволяют ориентировочно вычислить состав катализатов при различных температурах процесса. Ниже приводятся 2 примера этих расчетов. В опыте № 5 при 100° было определено 86% непредельных компонентов, т. е. смеси окиси мезитила и 2-метил-2-пентенол-4. Недостающие 14% должны быть отнесены на счет стадии II. Так как общее количество образовавшихся в этом опыте кетонов составляет 28,4%, то на долю окиси мезитила приходится 14,4%. Вычитая из общего количества непредельных в катализате 14,4% окиси мезитила, мы находим, что ненасыщенного спирта образовалось 71,6%. При расчете данных опыта № 6 мы предположили, что при 125° и выше окись мезитила практически полностью прореагировала. Поэтому содержание карбонильных в катализате определяет выход метилизобутилкетона (55%), а содержание непредельных — количество образовавшегося ненасыщенного спирта (36%). Недостающие 9%, по-видимому, приходятся на долю метилизобутилкарбинола.



Восстановление окиси мезитила при различных температурах. Содержание в катализате: *1* — непредельных; *2* — кетонов

Непредельный спирт катализата опытов при 75 и 87° связывался борной кислотой в эфир, который после отгонки примесей разлагался бикарбонатом. После отделения, сушки и перегонки было получено вещество с т. кип. 128—130°. Непредельность его была 100%, но имелась примесь кетона (окиси мезитила) (4,3%). Эти свойства соответствуют 2-метил-2-пентенолу-4 [2]. Из катализатов, полученных при 125 и 150°, разгонкой была выделена фракция с т. кип. 115—117° и n_D^{20} 1,3985, соответствующая метилизобутилкетону. Семикарбазон имел т. пл. 128° (без перекристаллизации), по литературным данным 132° [3]. 2,4-Динитрофенилгидразон плавился при 93—94°, по литературным данным 95° [3]. Исходный кротоновый альдегид имел т. кип. 101—103°; n_D^{20} 1,4350, по непредельности 100%-ный, а по карбонильным 99%-ный. Из полученных аналитических данных вычислен состав катализатов при различных температурах.

Как видно из табл. 2, при 60 и 80° содержание непредельных в катализате не изменилось, а содержание альдегида снизилось. При этих температурах восстанавливается только карбонильная группа. В катализате опыта при 100° определено 78,5% непредельных, т. е. смеси кротонового альдегида и кротонилового спирта. Недостающие 21,5% непредельного компонента должны составить долю насыщенного масляного альдегида. Так как общее количество образовавшегося альдегида составляет 86%,

то на долю кротонового приходится 64,5%. Вычитая 64,5% из общего количества непредельных в катализате, мы находим, что непредельного спирта образовалось 14,0%.

Приведенные в табл. 1 и 2 данные немного ниже вычисленных, так как они пересчитаны в процентах на пропущенные соединения.

ВЫВОДЫ

1. На примере окиси мезитила и кротонового альдегида установлено, что цинковый контакт обладает уникальным свойством катализировать при атмосферном давлении и невысокой температуре восстановление карбонильной группы, не затрагивая двойной C=C-связи.

2. При 100° и выше реакция осложняется процессом изомеризации образовавшегося непредельного спирта в насыщенный кетон.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10. XII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. F. Tuley, R. Adamz, J. Am. Chem. Soc. 47, 3061 (1925).
2. Вл. Крестинский, ЖРХО 52, 70 (1920).
3. Словарь органических соединений, т. II, ИЛ, М., 1949, стр. 751.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 3

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В СИСТЕМЕ $R_3Al - TiCl_4$

Глубокоуважаемый редактор

Системы $AlR_3 - TiCl_4$ и $AlR_3 - TiCl_3$ в последнее время приобрели большой интерес в связи с тем, что они применяются как инициаторы полимеризации олефинов особого рода, открытой недавно Циглером. Можно было полагать, что первичное взаимодействие молекул соединений, входящих в инициатор, заключается в бимолекулярной реакции с образованием свободного радикала: $R_3Al + TiCl_4 \rightarrow R + AlClR_2 + TiCl_3$. Согласно представлениям Семенова, такое взаимодействие, если оно не слишком эндотермично, должно происходить легко, с незначительным активационным барьером. Саму по себе эту реакцию нельзя считать ответственной за инициирование процесса, так как полимеризация, инициируемая смесью AlR_3 и $TiCl_4$, во многом отличается от обычной свободнорадикальной полимеризации. В частности, по-видимому, она имеет гетерогенный характер. Можно было предполагать, однако, что первичное образование радикалов сказывается на природе образующегося гетерогенного катализатора. Действительно, нами наблюдался электронный парамагнитный резонанс с *g*-фактором около 2 в буром осадке, образующемся при реакции алюминийтриалкилов с хлоридами титана в растворе октана.

В случае системы $Al(i\text{-}C_4H_9)_3 - TiCl_4$ резонансное поглощение наблюдается при комнатной температуре. Продукты реакции $TiCl_4$ с $Al(C_2H_5)_3$ и $TiCl_3$ с $Al(C_2H_5)_3$ также проявляют способность к парамагнитному резонансу, который в этом случае наблюдался при температуре жидкого азота и не был обнаружен при комнатной температуре. По-видимому, наличие резонансного поглощения свидетельствует об образовании радикалов или комплексов радикального характера, в изученных системах, так как каждый реагент в отдельности, в том числе и сухой $TiCl_3$ в октане, не обнаруживает резонансного поглощения в условиях опыта. Можно полагать, что эти радикалы каким-то своеобразным образом связаны с процессом протекающей полимеризации.

А. Е. Шилов и Н. Н. Бубнов

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
9.I.1958

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

CONTENTS

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

О конкурсах на соискание именных премий Академии наук СССР

Отделение химических наук Академии наук СССР сообщает, что в 1958 г. будут проведены конкурсы на соискание следующих премий Академии наук СССР:

1) премия имени А. М. Бутлерова в размере 20 000 р. за работы в области органической химии;

2) премия имени Н. С. Курнакова в размере 10 000 р. за выдающиеся работы в области общей химии, физико-химического анализа и его приложений.

Работы на соискание премий могут представляться научными обществами, научно-исследовательскими институтами, высшими учебными заведениями, ведомствами, общественными организациями и отдельными гражданами СССР.

На соискание именных премий могут представляться только опубликованные (изданные) работы.

Работы представляются в Отделение химических наук Академии наук СССР (Москва, В-71, Ленинский проспект, 14) с надписью: «На соискание премии имени А. М. Бутлерова (Н. С. Курнакова)» в 3 экземплярах, при этом обязательно представление автореферата на работы в объеме не больше $^1/_4$ авторского листа, материалов обсуждения представляемых работ научной общественностью и кратких биографических сведений о кандидате на премию с перечнем его основных научных работ и изобретений. Срок представления работ — 1 июня 1958 г.

Отделение химических наук
Академии наук СССР

Цена 10 р. 50 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Контора Академкнига

ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ КНИГИ:

Менделеев Д. И. Научный архив. Том. 1. Периодический закон. 1953. 866 стр., 9 вкл. Ц. 42 р. 40 к. в переплете.

Менделеев Д. И. Работы по сельскому хозяйству и лесоводству. Под ред. и с предисловием академика С. И. Вольфковича и Ф. С. Соболева. 1954. 620 стр. с илл. Ц. 23 р. в переплете.

Менделеев Д. И. Сочинения. Том IX (Пороха). 1949. 313 стр. 1 вкл. Ц. 16 р. 80 к. в переплете.

Менделеев Д. И. Сочинения. Том XVI (Сельское хозяйство и переработка сельскохозяйственных продуктов: удобрения, агротехника, мелиорация, животноводство, молочное дело и сыроварение, виноделие и винокурение). 1951, 480 стр. с илл., 4 вкл. Ц. 20 р. 60 к. в переплете.

Менделеев Д. И. Сочинения. Том XVII (Технология). 1952. 858 стр. с илл. Ц. 36 р. 40 к. в переплете.

Менделеев Д. И. Сочинения. Том XVIII (Экономические работы. I). 1950. 645 стр. Ц. 29 р. 20 к. в переплете.

Менделеев Д. И. Сочинения. Том XIX (Экономические работы. II). 1950. 955 стр. Ц. 43 р. 20 к. в переплете.

Менделеев Д. И. Сочинения. Том XX (Экономические работы. III). 1950. 591 стр., 2 вкл. Ц. 27 р. 60 к. в переплете.

Менделеев Д. И. Сочинения. Том XXI (Экономические работы. IV). 1952. 626 стр., 3 вкл. Ц. 26 р. 80 к. в переплете.

Менделеев Д. И. Сочинения. Том XXII (Метрологические работы). 1950. 866 стр., 2 вкл. Ц. 36 р. в переплете.

Менделеев Д. И. Сочинения. Том XXIII (Народное просвещение и высшее образование). 1952. 385 стр. Ц. 14 р. 20 к. в переплете.

Менделеев Д. И. Сочинения. Том XXIV (Статьи и материалы по общим вопросам). 1954. 462 стр. с илл. Приложение: указатель содержания I—XXV томов. Собрания сочинений Д. М. Менделеева (вкладка). Ц. 28 р. 35 к. в переплете.

Менделеев Д. И. Сочинения. Том XXV (Дополнительные материалы). 1952. 803 стр., 1 вкл. Ц. 31 р. 85 к. в переплете.

Книги продаются в магазинах «Академкнига»: Москва, ул. Горького, 6; Ленинград. Литейный проспект, 57; Свердловск. ул. Белинского, 71-в; Киев, ул. Ленина, 42; Харьков, Горяиновский пер., 4/6; Алма-Ата, ул. Фурманова, 129; Ташкент, ул. К. Маркса, 29; Баку, ул. Джапаридзе, 13. Иногородним заказчикам книги высылаются по почте наложенным платежом. Заказы направлять в контору «Академкнига», Москва, ул. Куйбышева, 8, а также в ближайший из указанных магазинов.